
BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE
BERTHELOT
LA
SYNTHÈSE CHIMIQUE


22101521778

BIBLIOTHÈQUE

SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

XVII

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

Volumes in-8° reliés en toile anglaise. — Prix : 6 fr.
Avec reliure d'amateur, tr. sup. dorée, dos et coins en veau. — 10 fr.

VOLUMES PARUS.

J. Tyndall. LES GLACIERS ET LES TRANSFORMATIONS DE L'EAU, suivis d'une étude de M. *Helmholtz* sur le même sujet, et de la réponse de M. Tyndall. Avec 8 planches tirées à part sur papier teinté et nombreuses figures dans le texte, 2e édition............... 6 fr.
W. Bagehot. LOIS SCIENTIFIQUES DU DÉVELOPPEMENT DES NATIONS, dans leurs rapports avec les principes de l'hérédité et de la sélection naturelle, 3e édition.......................... 6 fr.
J. Marey. LA MACHINE ANIMALE, locomotion terrestre et aérienne. Avec 117 figures dans le texte, 2e édition................ 6 fr.
A. Bain. L'ESPRIT ET LE CORPS considérés au point de vue de leurs relations, suivis d'études sur les *Erreurs généralement répandues au sujet de l'esprit.* Avec figures. 3e édition.............. 6 fr.
Pettigrew. LA LOCOMOTION CHEZ LES ANIMAUX. Avec 130 fig... 6 fr.
Herbert Spencer. INTRODUCTION A LA SCIENCE SOCIALE, 3e édit. 6 fr.
Oscard Schmidt. DESCENDANCE ET DARWINISME. Avec fig., 3e édit. 6 fr.
H. Maudsley. LE CRIME ET LA FOLIE. 3e édition.............. 6 fr.
P.-J. Van Beneden. LES COMMENSAUX ET LES PARASITES dans le règne animal. Avec 83 figures dans le texte. 2e édit....... 6 fr.
Balfour Stewart. LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE, suivie d'une étude sur LA NATURE DE LA FORCE, par *P. de Saint-Robert* 2e édit. 6 fr.
Draper. LES CONFLITS DE LA SCIENCE ET DE LA RELIGION. 5e édit. 6 fr.
Léon Dumont. THÉORIE SCIENTIFIQUE DE LA SENSIBILITÉ. 2e édit. 6 fr.
Schutzenberger. LES FERMENTATIONS. Avec 28 fig. 3e édit.... 6 fr.
Whitney. LA VIE DU LANGAGE, 2e édit....................... 6 fr.
Cooke et Berkeley. LES CHAMPIGNONS. Avec 110 figures. 2e édit. 6 fr.
Bernstein. LES SENS, avec 91 figures dans le texte, 2e édition. 6 fr.
Berthelot. LA SYNTHÈSE CHIMIQUE. 3e édit................... 6 fr.
Vogel. LA PHOTOGRAPHIE ET LA CHIMIE DE LA LUMIÈRE, avec 95 figures dans le texte et un frontispice tiré en photoglyptie, 2e édit. 6 fr.
Luys. LE CERVEAU ET SES FONCTIONS, avec figures. 3e édit. 6 fr.
W. Stanley Jevons. LA MONNAIE ET LE MÉCANISME DE L'ÉCHANGE. 2e édit. 6 fr.
Fuchs. LES VOLCANS ET LES TREMBLEMENTS DE TERRE, avec 36 figures dans le texte et une carte en couleurs. 2e édition......... 6 fr.
Général Brialmont. LA DÉFENSE DES ÉTATS ET LES CAMPS RETRANCHÉS, avec nombreuses figures et deux planches hors texte. 6 fr.
A. de Quatrefages. L'ESPÈCE HUMAINE. 5e édition........... 6 fr.
Blaserna et Helmholtz. LE SON ET LA MUSIQUE, suivis des CAUSES PHYSIOLOGIQUES DE L'HARMONIE MUSICALE, avec 50 figures dans le texte. 2e édition... 6 fr.
Rosenthal. LES MUSCLES ET LES NERFS. 1 vol. in-8 avec 75 figures dans le texte. 2e édition.............................. 6 fr.
Brucke et Helmholtz. PRINCIPES SCIENTIFIQUES DES BEAUX ARTS, suivis de l'OPTIQUE ET LA PEINTURE. 1 vol. avec 39 fig. 2e édit......... 6 fr.
Wurtz. LA THÉORIE ATOMIQUE. 1 vol. in-8 avec une planche hors texte. 2e édition..................................... 6 fr.
Secchi. LES ÉTOILES. Essai d'astronomie sidérale, 2 vol. in-8 avec 63 figures dans le texte et 17 planches en noir et en couleurs, tirées hors texte... 12 fr.

AUTRES OUVRAGES DE M. BERTHELOT

Chimie organique fondée sur la synthèse, 2 forts volumes in-8°, 1860 (épuisée); publiée chez Mallet Bacheller.
Leçons sur les principes sucrés. professées devant la société chimique de Paris en 1862; in-8°, publiées chez Hachette.
Leçons sur l'isomérie, professées devant la société chimique de Paris en 1865; in-8°, publiées chez Hachette.
Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique, professées au Collége de France en 1864; in-8°, publiées chez Gauthier Villars.
Leçons sur la thermochimie, professées au Collége de France en 1865; publiées dans la *Revue des cours scientifiques*, chez Germer Baillière.
Traité élémentaire de chimie organique, fort in-8°, 1872, publié chez Dunod.
La force de la poudre et des matières explosives, 2e édition, in-18, 1872; chez Gauthier Villars.

LA

SYNTHÈSE CHIMIQUE

PAR

M. BERTHELOT

Membre de l'Institut, professeur au Collège de France

TROISIÈME ÉDITION

PARIS

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Au coin de la rue Hautefeuille.

1879

PRÉFACE

Voici seize ans écoulés depuis le jour où j'ai réuni dans un corps de doctrines les méthodes et les résultats généraux de la synthèse chimique, appliquée aux matériaux immédiats des êtres organisés. Mon essai de *Chimie organique fondée sur la synthèse* a été accueilli par le public avec une indulgence, dont je ne saurais être trop reconnaissant. Aussi n'ai-je cessé depuis lors de faire tous mes efforts pour y répondre, en perfectionnant mes premières expériences.

J'ai trouvé des routes nouvelles et plus directes pour réaliser la formation totale des premières combinaisons de carbone et d'hydrogène, qui servent ensuite à préparer toutes les autres.

Cependant les principes mêmes de la synthèse organique, réputés contestables ou sans importance par beaucoup de personnes en 1860, ont pris aujourd'hui la place qui leur est due; chaque jour ils produisent des découvertes nouvelles et il n'est presque personne, parmi les chimistes d'aujourd'hui, qui n'ait eu occasion de les appliquer et d'en développer la signification. Non-seulement les faits particuliers

se sont ainsi multipliés, mais aussi les notions et les méthodes générales. En effet, dans les sciences véritables, les idées ne demeurent pas immobiles, fixées à la façon d'un dogme et suivant la formule des premiers inventeurs. Mais bientôt, elles reçoivent des additions, des développements incessants, qui portent tantôt sur les détails, tantôt sur le fond même des choses, et qui ne tardent pas à transformer profondément les points de vue originels. Ces changements sont d'autant plus rapides que les idées sont plus fécondes; qu'elles touchent à des problèmes plus importants, et par suite que leur étude éveille la curiosité d'un plus grand nombre d'adeptes. Aux premiers sentiers, qui ont ouvert l'accès des régions nouvelles, par des voies souvent difficiles et détournées, succèdent les grands chemins, tracés d'ensemble du haut des points de vue dominants, auxquels on est parvenu par les premiers sentiers.

L'exposé méthodique de la chimie synthétique, telle qu'elle résulte de ces nouveaux progrès, accomplis avec le concours de tous les savants contemporains, mériterait d'être retracé dans un ouvrage complet. Ma santé, affaiblie par trente années de labeur, m'interdit d'entreprendre un si grand travail. Son caractère technique ne permettrait pas d'ailleurs au grand public de lire un pareil ouvrage.

Mais quelques personnes bienveillantes ont pensé qu'il pourrait être utile de reproduire l'introduction de ma première publication, avec les idées générales qu'elle renferme sur la synthèse chimique, et sur l'historique des principales découvertes faites en chimie organique. Elles m'ont demandé d'en faire la matière d'un nouvel ouvrage dans la *Bibliothèque Scientifique internationale*, publiée en France, en Angleterre, en Amérique, en Allemagne, en Italie et en Russie, sous la direction éclairée de comités de savants

dans chaque pays. Je n'ai pas résisté au plaisir et à l'honnuer de figurer, quoique indigne, à la suite des auteurs célèbres qui ont constitué cette bibliothèque. J'ai dû m'imposer un travail considérable pour établir la nouvelle œuvre. En voici les points les plus essentiels. Dans le 1er livre, c'est-à-dire dans la partie historique, j'ai complété le récit des découvertes faites avant 1860, par l'indication des nombreuses et importantes inventions des savants de notre temps; sans modifier pourtant les idées primitives qui donnent à tout l'ouvrage sa date et son cachet. En faisant ce travail, je me suis efforcé d'exposer les résultats généraux de la science sous la forme la plus précise et la plus dépouillée d'hypothèse : on y rencontrera à peine quelques formules, et ces formules, conformément au développement historique de la chimie organique, seront écrites dans la notation des équivalents.

Dans le second livre, j'ai présenté le tableau développé des méthodes relatives à la synthèse totale des carbures d'hydrogène et des alcools, au moyen des éléments simples qui les constituent. Sans adopter en son ensemble le système conjectural que l'on désigne sous le nom de théorie atomique, il m'a paru cependant convenable, dans ce tableau des méthodes synthétiques, de représenter les corps simples par leurs poids atomiques; cette représentation m'ayant semblé la plus propre à exprimer les relations que je voulais manifester.

Le titre de cet ouvrage m'a quelque temps arrêté. Je me suis fixé à celui de « *la synthèse chimique* », bien qu'il s'agisse surtout ici comme faits particuliers d'observations relatives à la chimie organique. Mais la synthèse minérale n'offre plus guères de difficultés, surtout en principe; tandis que la synthèse organique soulève aujourd'hui les pro-

blèmes du plus haut intérêt, pour la science pure, aussi bien que pour les applications.

Au point de vue des applications, qui touchent surtout la généralité des hommes, il suffira de rappeler les découvertes synthétiques déjà faites et celles que nous réserve l'avenir sur les objets suivants : hydrocarbures et benzine, gaz de l'éclairage, acides et alcaloïdes, alcools, corps gras et sucres, matières colorantes, parfums, substances thérapeutiques, principes alimentaires, matières constitutives des tissus végétaux et animaux, etc., etc.

Au point de vue purement théorique, l'importance des problèmes de synthèse ne paraîtra pas moindre aux personnes initiées : en effet, c'est surtout par les études de chimie organique que la signification philosophique de la synthèse s'est manifestée, c'est-à dire la fabrication par les forces chimiques des substances organiques, dont on avait attribué jusque-là la formation à la force vitale, et la production d'êtres nouveaux, engendrés en vertu de la connaissance des lois générales qui président aux affinités chimiques. Ce point de vue, développé dans la conclusion du présent ouvrage, en justifiera, je l'espère, le titre aux yeux du lecteur réfléchi.

M. Berthelot.

1er août 1875.

LA

SYNTHÈSE CHIMIQUE

INTRODUCTION

ANALYSE ET SYNTHÈSE

I

« La chimie, en soumettant à des expériences les diffé-
« rents corps de la nature, a pour objet de les décomposer
« et de se mettre en état d'examiner séparément les diffé-
« rentes substances qui entrent dans leur combinaison... La
« chimie marche donc vers son but et vers sa perfection
« en divisant, subdivisant et resubdivisant encore... (1). »
En fondant ainsi la chimie sur l'étude des décompositions successives que les corps peuvent éprouver, et en prenant pour base de la science le terme extrême de ces décompositions, c'est-à-dire les corps simples, Lavoisier fut conduit, il y a près d'un siècle, à définir la chimie la *science de l'analyse* (2).

Cette définition est incomplète ; elle laisse de côté la moitié du problème. En effet, lorsque nous avons pénétré

(1) LAVOISIER, *Traité de Chimie*, t. I, p. 193 et 194, 2e édition; 1793.
(2) Voir DUMAS, *Ann. de Ch. et de Phys.* 3e s., t. LV, p. 203; 1859.

l'essence des corps pondérables par la voie des décompositions successives, nous sommes conduits à recomposer ce que nous avons séparé, à refaire les corps que nous venons de détruire : c'est cette puissance de formation synthétique qui assigne à la chimie son caractère véritable; c'est elle qui la distingue des autres sciences naturelles, fondées sur une pure anatomie, et qui lui assure un plus haut degré de certitude. On voit par là que, s'il est vrai de dire que l'analyse donne à la chimie son point de départ, cependant ce n'est pas l'analyse qui en marque le but et la destination : la chimie est aussi la *science de la synthèse.*

Analyse et synthèse, telles sont en définitive les deux faces opposées de la conception chimique de la nature.

C'est ce que nous allons développer par des exemples empruntés à l'étude de quelques substances naturelles ; nous tâcherons de montrer suivant quels degrés on procède à cette étude, sous le double point de vue de l'analyse et de la synthèse chimiques, qu'il s'agisse de matières minérales, ou, ce qui est plus délicat, de matières organiques.

II

Plaçons-nous d'abord au point de vue analytique, et commençons par soumettre à nos expériences une matière minérale, le granit par exemple. On reconnaît à première vue que le granit est formé par l'assemblage de trois substances distinctes et juxtaposées, savoir : une matière cristalline, blanche et opaque, désignée sous le nom de feldspath; des paillettes brillantes et feuilletées, formées par le mica; enfin de grosses aiguilles hexagonales, dures et transparentes, c'est le quartz ou cristal de roche. Ces trois substances peuvent être séparées les unes des autres à l'aide de procédés mécaniques, qui détruisent l'assemblage sans faire subir aucune altération chimique aux corps qui le constituent. En

procédant ainsi, on obtient chacun de ces derniers avec des propriétés constantes et définies. Le genre de séparation mis en œuvre constitue l'analyse immédiate : les produits auxquels elle donne naissance sont tels, que leur simple mélange représente la matière minérale primitive. C'est le premier degré dans l'ordre des études analytiques.

Si l'on veut pousser plus avant, aussitôt se présente un nouveau problème, d'un genre tout à fait différent du premier : il s'agit maintenant de décomposer complétement le quartz, le mica, le feldspath et de résoudre ces corps dans leurs éléments. C'est à quoi l'on parvient en soumettant chacun de ces corps à des actions nouvelles, capables de les détruire. Le quartz se résout en deux éléments, savoir : un gaz contenu dans l'atmosphère, l'oxygène, et une substance solide, fixe, cristalline et noirâtre, le silicium; de son côté, le feldspath se décompose d'abord en silice, en potasse, en alumine; puis la potasse fournit un gaz, l'oxygène, et un métal, le potassium; l'alumine fournit un gaz, l'oxygène, et un autre métal, l'aluminium; la silice enfin fournit de l'oxygène et du silicium. Tel est le terme extrême de l'analyse, dans l'état présent de nos connaissances chimiques. Ce second degré est essentiellement distinct du premier. En effet, le feldspath, le quartz, le mica étaient les composants prochains et visibles du granit; au contraire, nous n'apercevons plus aucun caractère commun, aucune relation apparente, entre le quartz et l'oxygène ou le silicium, qui résultent de sa décomposition, entre le feldspath et l'oxygène, le potassium ou l'aluminium, etc.; si ce n'est en envisageant la suite des opérations par lesquelles l'analyse nous a conduits de proche en proche jusqu'à son degré définitif.

Appliquons les mêmes idées à l'analyse chimique des êtres organisés. Examinons un fruit, un citron par exemple. Cette matière n'est pas simple; de même que le granit, le citron est un agrégat. Ici encore l'analyse procède par phases successives. Exprimons d'abord le citron, nous ob-

tiendrons deux matières nouvelles : l'une liquide, douée d'un goût acide et sucré, c'est le jus du fruit; l'autre solide et odorante, c'est l'enveloppe du fruit. Etudions-les séparément. En soumettant la partie liquide à l'analyse, de façon à isoler les matières qu'elle renferme, sans cependant leur faire éprouver d'altération, nous la résoudrons dans un certain nombre de matériaux primitifs ou principes immédiats, tels que l'acide citrique, auquel est due la saveur acide; le sucre de raisin et le sucre de canne, dans lesquels réside le goût sucré; une substance analogue à l'albumine, des sels, etc.; enfin de l'eau, qui tient en dissolution les matières précédentes. L'acide citrique, le sucre de raisin, le sucre de canne, etc., en un mot chacun des corps isolés par cette première analyse est doué de propriétés constantes et définies : on ne saurait le séparer en plusieurs substances nouvelles, sans en faire disparaître toutes les propriétés.

L'enveloppe, soumise à une analyse semblable, se résout également en plusieurs matières distinctes, savoir : une huile volatile et essentielle, qui communique au fruit son odeur pénétrante; un principe jaune, soluble dans l'éther, et qui colore en jaune le citron; une matière ligneuse, dont la masse représente la presque totalité de l'enveloppe, etc. Chacun de ces principes possède encore des propriétés constantes et définies, correspondantes à celle de l'ensemble dont il résulte. C'est l'assemblage des matériaux que l'analyse sépare du jus du citron et de son enveloppe, c'est-à-dire l'acide citrique, le sucre de raisin, l'eau, l'essence de citron, le ligneux, etc., c'est cet assemblage, dis-je, qui constitue le fruit primitif; chacune des actions propres que le fruit exerce sur nos sens doit être attribuée, soit à quelqu'un de ces matériaux envisagés isolément, soit à leur association. En les isolant, l'analyse atteint son premier terme.

C'est alors qu'elle en vient à attaquer le second problème posé tout à l'heure pour le quartz et pour le feldspath,

c'est-à-dire qu'elle entreprend de décomposer les principes immédiats eux-mêmes et de rechercher quels sont les éléments qui les constituent. L'analyse résout aisément cette seconde question : elle établit que l'essence de citron renferme deux éléments, le carbone et l'hydrogène ; que les sucres et l'acide citrique en contiennent trois, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ; enfin, que la matière albumineuse est formée de quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Tels sont en définitive les éléments fondamentaux des matières organiques contenues dans le citron que nous avons examiné. Dans l'étude de ce fruit, ils marquent le terme extrême de l'analyse chimique.

Étendons maintenant à tous les êtres matériels, par la pensée et par l'expérience, les résultats particuliers que nous avons déduits de l'étude du granit et de celle du citron, et nous serons conduits à décomposer ces êtres, en traversant deux degrés successifs. Nous reconnaîtrons d'abord qu'ils sont formés par l'assemblage d'un certain nombre de principes immédiats. Chacun de ces principes possède des caractères définis, invariables, qu'il ne peut perdre sans changer de nature. Tout changement dans l'un de ces principes suffit pour altérer plus ou moins profondément le tout dont il fait partie ; réciproquement, tout changement dans un être matériel répond à un changement dans un ou dans plusieurs de ces principes, au point de vue de leur nature ou de leur proportion. Bref, c'est l'agrégation de ces principes, sous des apparences et dans des proportions diverses, qui constitue les minéraux, les végétaux et les animaux.

Dès que l'analyse est parvenue à ce premier terme, elle porte ses efforts ultérieurs sur les principes immédiats eux-mêmes, et, pénétrant toujours plus profondément, elle finit par les ramener à un certain nombre d'éléments indécomposables. Mais la première analyse respectait la nature propre des principes naturels ; elle se bornait à les isoler, à les séparer les uns des autres, en modifiant seulement

leur arrangement, et en dénouant aussi subtilement que possible les liens qui les tenaient assemblés. Au contraire, la seconde analyse, celle qui veut atteindre les corps simples, appelant à son secours les agents les plus violents, attaque et dénature les matériaux primitifs; elle en poursuit systématiquement la destruction complète, jusqu'à ce qu'elle ait isolé des éléments, c'est-à-dire des êtres incapables d'éprouver une décomposition nouvelle. A ces derniers s'appliquent avec vérité les paroles de Lucrèce :

> Namque eadem cœlum, mare, terras, flumina, solem
> Constituunt, eadem fruges, arbusta, animantes;
> Verum aliis, alioque modo commista moventur... (1).

Analyse immédiate, analyse élémentaire, voilà la double base sur laquelle s'appuie l'étude chimique des décompositions que peuvent éprouver les êtres naturels.

III

En nous bornant à l'analyse, nous ne saurions parvenir à une connaissance parfaite de la nature et notre esprit ne serait point entièrement satisfait. En effet, pour connaître réellement la nature des êtres, tels que le quartz, le feldspath, en un mot, les principes immédiats, il ne suffit pas de les détruire, il faut pouvoir les composer. S'il est vrai que l'analyse a été complète, si elle nous a révélé tous les éléments des choses, toutes les lois qui président à leurs transformations, la synthèse doit se déduire de cette analyse même.

« Savoir, c'est pouvoir. » C'est précisément la connaissance des lois en vertu desquelles tous les principes naturels se résolvent en corps élémentaires, par une suite régulière de décompositions, qui doit permettre, et qui permet

(1) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ* I, 820.

en effet, de renverser le problème. Arrivé au terme de son œuvre analytique, le chimiste se propose de recomposer ce qu'il a détruit; il prend pour point de départ le degré extrême de ses analyses, c'est-à-dire les corps simples, et il s'efforce de les unir entre eux et de reformer par leur combinaison ces mêmes principes naturels qui constituent tous les êtres matériels. Tel est donc l'objet de la synthèse chimique. Pour en mieux montrer la nécessité, le caractère et la portée, nous allons citer un certain nombre de faits empruntés à la chimie minérale.

L'analyse du sel marin conduit à le décomposer en deux éléments, le chlore et le sodium : les propriétés de ces deux éléments ne présentent aucune analogie avec celles du sel marin. En effet, d'une part, le chlore est un gaz jaune, doué de propriétés décolorantes et d'une extrême activité chimique; d'autre part, le sodium est un métal, doué d'un aspect argentin, plus léger que l'eau, apte à décomposer ce liquide dès la température ordinaire. On voit combien ces éléments ressemblent peu au sel marin, matière solide, blanche, cristalline, dissoluble dans l'eau, etc. Au premier abord, il est difficile de concevoir comment des corps doués de propriétés aussi peu semblables à celles du sel marin en sont cependant les seuls et véritables éléments; on serait porté à croire à l'intervention de quelque autre composant que l'analyse aurait été impuissante à nous révéler. Cependant le chlore et le sodium sont bien les seuls éléments contenus dans le sel marin. La synthèse a levé toute espèce de doute à cet égard; car elle a établi que le chlore et le sodium peuvent de nouveau entrer en combinaison, perdre leurs qualités, et reconstituer le sel marin avec ses caractères primitifs. Il est donc démontré que le composé se trouvait réellement en puissance, avec toutes ses qualités, dans les corps composants mis en évidence par l'analyse. Mais la synthèse seule a pu donner cette démonstration.

Elle n'est pas moins efficace si on l'applique à la repro-

duction de quelques-uns des principes du granit, c'est-à-dire de la substance minérale dont on a développé plus haut les décompositions. On parvient, en effet, à reproduire le quartz, par la combinaison du silicium et de l'oxygène; on sait obtenir ce composé avec les mêmes propriétés qu'il possède dans la nature. On réussit également à former le feldspath, en combinant le potassium, l'aluminium, le silicium et l'oxygène. En un mot, dans ces diverses circonstances, on sait refaire les corps, après les avoir décomposés.

L'expérience généralise ces premiers résultats; elle a été poussée assez loin pour que l'application des méthodes synthétiques aux substances minérales ne laisse plus aujourd'hui aucun doute, du moins quant aux idées fondamentales. Il suffit, dans la plupart des cas, de connaître la nature et la proportion des corps simples qui entrent dans la composition d'un principe, pour en déduire les procédés réguliers, à l'aide desquels on reproduira de toutes pièces le composé naturel. Ce qui assure le succès des expériences, c'est le grand nombre des éléments minéraux, opposé au peu de variété des proportions suivant lesquelles ils s'unissent et à la stabilité des composés qui résultent de leur combinaison.

En général, la chimie minérale peut vérifier ainsi par la synthèse les résultats de ses analyses, et procéder tour à tour suivant les deux méthodes, dont la réunion est indispensable pour constituer une science définitive.

Cependant il est essentiel d'observer que la portée de la méthode synthétique n'est pas exactement la même que celle de la méthode analytique. Tandis que la méthode analytique comprend à la fois la séparation des êtres matériels en principes immédiats et la décomposition de ces principes immédiats en corps élémentaires; la méthode synthétique s'applique exclusivement à renverser le dernier résultat, c'est-à-dire à reproduire, au moyen des éléments, les principes

immédiats chimiquement définis : mais elle n'a point pour objet de reconstituer les roches et les terrains qui résultent de leur association naturel. Ces roches et ces terrains ont été formés sous l'influence des agents mécaniques et géologiques, pour la plupart entièrement différents des forces moléculaires qui produisent les phénomènes chimiques. Expliquer la formation des roches et au besoin l'imiter, reproduire le granit par exemple, c'est l'œuvre du géologue et du minéralogiste. Mais la chimie ne saurait prétendre à autre chose qu'à former le quartz, le feldspath, en un mot les matériaux constitutifs des roches et des terrains naturels. C'est là une distinction essentielle que nous allons retrouver avec plus d'évidence encore dans la chimie organique.

IV

Les problèmes généraux, qui viennent d'être posés et définis à l'occasion des substances minérales, se retrouvent également dans la synthèse des principes constitutifs des êtres vivants. Ils ont ici d'autant plus d'intérêt, qu'ils comprennent l'intelligence et la reproduction des phénomènes chimiques accomplis dans les milieux organisés. Mais, en chimie organique, il s'est passé bien des années avant que la solution de ces problèmes devînt aussi évidente et aussi franchement acceptée qu'en chimie minérale. Dans l'étude des animaux et des végétaux, nos analyses sont encore bien imparfaites et ne fournissent à la synthèse qu'un appui chancelant. Aussi les idées relatives à la synthèse organique sont-elles demeurées obscures et controversées jusqu'à ces vingt dernières années.

Si cet état de choses a changé depuis, et si la synthèse est devenue aujourd'hui l'un des points de vue dominants de la chimie organique, peut-être sera-t-il permis à l'auteur du présent ouvrage de dire que les problèmes et les méthodes

générales de la synthèse n'avaient guères été posés avant ses propres recherches. Tous sont entrés maintenant dans la voie nouvelle; car le propre des vérités scientifiques, une fois qu'elles ont été énoncées et comprises, c'est d'être acceptées de tous et de servir de guide aux recherches ultérieures, en devenant impersonnelles. Mais ce sont là des progrès tous récents et il importe à l'histoire de la science et de l'esprit humain d'en montrer le développement.

L'état prolongé d'imperfection de la chimie organique ne doit point nous surprendre. En effet, rien de plus étrange en apparence que les idées chimiques, dans leur application à un animal ou à un végétal. On a pu en juger par les faits relatifs à l'analyse du citron. A la place de ces organes, si divers et disposés cependant pour une fin commune et déterminée, à la place de ces tissus élémentaires, formés de fibres et de cellules, à la place de ces derniers éléments visibles, dans lesquels l'analyse microscopique résout les diverses parties d'un être vivant, la chimie conçoit un assemblage indéfini de principes immédiats, tels que l'acide citrique, le ligneux, le sucre de raisin, l'essence de citron, etc., sortes d'êtres abstraits dont les caractères et les propriétés doivent être envisagés indépendamment des apparences qu'ils peuvent affecter dans l'être vivant. A la vérité, ces apparences et ces formes ne dépendent point des lois chimiques proprement dites; mais les ensembles déterminés qui résultent de leur assemblage, c'est-à-dire les êtres vivants eux-mêmes ne sont plus conçus, au point de vue chimique, que comme des sortes de laboratoires, où les principes matériels s'assimilent, s'éliminent, se transforment sans cesse, suivant des lois invariables que l'analyse s'efforce de pénétrer.

L'étonnement redouble, si l'on songe que les principes immédiats des êtres vivants, premiers termes isolés par l'analyse chimique, peuvent être à leur tour détruits par une analyse ultérieure et ramenés à trois ou quatre corps élé-

mentaires, pareils à ceux que révèle l'analyse minérale. Combien ces éléments ressemblent peu aux matières qui les fournissent en se décomposant! Sur quatre corps simples constitutifs des êtres vivants, trois sont gazeux, savoir : l'oxygène et l'azote, éléments de l'air, l'hydrogène, partie constitutive de l'eau; tandis que le quatrième est solide et fixe : c'est le carbone, le plus caractéristique de tous les éléments qui concourent à la formation des substances organiques. Ces quatre corps simples fondamentaux, unis à de faibles proportions de soufre, de phosphore et de diverses autres matières, sont les seuls éléments que la nature mette en œuvre dans la formation de l'infinie variété des substances végétales et animales. Leur combinaison donne naissance à des millions de substances distinctes et définies.

Il est maintenant facile de concevoir combien sont délicats et difficiles les problèmes de synthèse en chimie organique; car il s'agit, pour le chimiste, de reproduire, par les moyens dont il dispose et à l'aide des seuls corps simples, la multitude immense des principes immédiats qui constituent les êtres vivants; il s'agit en même temps d'imiter la suite des métamorphoses pondérales subies par ces principes et en vertu desquelles les animaux et les végétaux se nourrissent, subsistent et se développent. Dans ce nouvel ordre de recherches, les obstacles sont tels, que l'on avait même refusé pendant longtemps d'admettre la possibilité du succès, et que l'on avait tracé une démarcation profonde entre la chimie minérale et la chimie organique. Cette négation était exprimée avec d'autant plus d'assurance, qu'elle s'appuyait sur l'échec des premières tentatives de synthèse. Elle tirait d'ailleurs ses principaux arguments de la confusion établie entre deux choses essentiellement distinctes : la formation des principes immédiats des êtres vivants et la formation des cellules, des tissus et des organes, suivant lesquels ces principes sont assemblés dans les êtres vivants eux-mêmes. Le dernier problème est étranger à la chimie, aussi bien que la

formation des roches ou des terrains; c'est aux études des physiologistes et des naturalistes qu'on doit le rattacher. Au contraire, la formation des principes immédiats organiques est un problème d'ordre purement chimique. Dans l'état actuel de la science, tout l'effort de nos expériences doit consister à refaire avec les éléments les principes immédiats, à reproduire par l'art la série des changements qu'ils éprouvent au sein des êtres organisés.

Mais il est indispensable d'entrer dans des développements plus étendus, pour montrer la marche suivie dans cet ordre d'idées par la chimie organique, et pour définir complétement l'objet et la portée des méthodes exposées dans le présent ouvrage.

V

Pendant longtemps on a cru les êtres organisés affranchis des lois qui régissent les corps bruts, et dirigés dans les métamorphoses de leur matière constitutive par des lois propres, par des forces spéciales et antagonistes avec celles de la matière minérale. Buffon concevait même les êtres vivants comme formés par une matière organique propre, essentiellement distincte de la matière minérale : « Il existe, disait-« il, une matière organique animée, universellement répan-« due dans toutes les substances animales ou végétales, qui « sert également à leur nutrition, à leur développement et à « leur reproduction (1). » Mais cette distinction n'a pu être maintenue vis-à-vis des résultats de l'analyse chimique; car celle-ci n'a pas tardé à réduire les minéraux, les végétaux et les animaux aux mêmes corps élémentaires. Cependant la plupart des chimistes, se fondant sur l'impuissance de la synthèse en chimie organique, ont persisté jusqu'à ces der-

(1) *Histoire des Animaux*, chap. XII, œuvres complètes de BUFFON, t. IV, p. 52; Paris, 1836.

niers temps à admettre la diversité fondamentale des forces qui régissent les métamorphoses de la matière dans la nature minérale et dans la nature vivante. « Dans la nature « vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres « que dans la nature inorganique : les produits qui résul- « tent de l'action réciproque de ces éléments diffèrent donc « de ceux que nous présente la nature inorganique. Si l'on « parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait « la clef de la théorie de la chimie organique; mais cette « théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun es- « poir de la découvrir, du moins quant à présent. » Ces paroles de Berzelius, écrites il y a vingt-cinq ans (1), représentaient bien alors l'état de la chimie ; car elle pouvait décomposer les substances organiques formées sous l'influence de la vie, mais elle ne savait point les recomposer avec les corps élémentaires fournis par l'analyse. Or c'était là la seule preuve décisive que l'on pût invoquer : l'identité des forces qui régissent les deux chimies ne saurait être établie qu'en démontrant l'identité des effets les plus essentiels qui résultent de la mise en œuvre de ces forces. Mais on était bien loin à cette époque de pouvoir atteindre un semblable résultat.

Il est facile de justifier le langage de Berzelius, si l'on se reporte à la marche progressive suivie par la science jusqu'à ces dernières années et à la nature des méthodes qu'elle savait employer. Cette marche avait été essentiellement analytique. Partis de l'étude des principes immédiats qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux, les chimistes se sont bornés d'abord à les extraire, à les définir, à les étudier en eux-mêmes et à reconnaître la nature des produits extrêmes de leur décomposition : carbone, hydrogène, azote, eau, acide carbonique, ammoniaque, etc. Plus tard, ils ont cherché à les transformer les uns dans les au-

(1) *Traité de Chimie*, t. V, p. 1, traduction française; 1849.

tres et à produire de nouvelles matières, analogues aux principes organiques naturels, en détruisant ceux-ci par les réactifs, à l'aide de procédés systématiquement ordonnés. Des composés complexes, fixes et souvent incristallisables, formés sous l'influence de la vie, on passait aux substances volatiles et définies, plus simples que les premières; de celles-ci, à des corps plus simples encore; puis enfin aux éléments.

La suite régulière de ces métamorphoses et le caractère des méthodes sur lesquelles on s'appuie pour les réaliser peuvent être montrés très-nettement par l'étude de l'amidon. L'amidon est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il n'est pas cristallisé et il offre une structure déterminée, qui dépend de la forme des cellules au sein desquelles il a pris naissance; enfin c'est une substance insoluble, fort altérable par la chaleur et par les agents chimiques. Soumettons l'amidon à l'action d'un acide étendu : nous le transformons en un composé nouveau, le sucre de raisin, matière cristallisée, soluble dans l'eau, déjà plus éloignée de l'organisation que ne l'est l'amidon, mais encore fort altérable. Le sucre à son tour devient l'origine de nouveaux produits, plus simples que lui-même. Sous l'influence d'un ferment, par exemple, il fournit de l'alcool et de l'acide carbonique. L'acide carbonique est un composé binaire et minéral; l'alcool, au contraire, possède à un haut degré les propriétés des principes organiques. Comme le sucre de raisin et comme l'amidon, l'alcool est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais il est bien moins compliqué que les principes qui l'ont formé par leur métamorphose. En effet, chacun sait que l'alcool est un liquide volatil, soluble dans l'eau, doué de propriétés physiques parfaitement définies. Il peut être réduit en vapeur, ce qui atteste d'une manière certaine une simplicité et une stabilité plus grande que celle du sucre et de l'amidon. Enfin l'alcool résiste bien mieux à l'action de la chaleur, à celle des acides et des alcalis concentrés. Cependant, nous venons

de le dire, l'alcool est encore une substance organique; il n'a point d'analogue en chimie minérale; sa stabilité, quoique supérieure à celle du sucre, ne saurait être comparée en aucune façon à celle de l'eau ou de l'acide carbonique. Aussi l'alcool, traité par les agents chimiques, éprouve-t-il à son tour de nouvelles décompositions. Il suffit, par exemple, de faire agir l'acide sulfurique sur ce corps pour le résoudre en eau et en gaz oléfiant. La nouvelle substance formée dans cette troisième décomposition, c'est-à-dire le gaz oléfiant, est encore plus simple que l'alcool; car c'est un composé binaire, un carbure d'hydrogène. Il est gazeux et il résiste bien mieux aux réactifs. Cependant le gaz oléfiant n'est point de l'ordre des composés minéraux; il se détruit plus aisément que l'eau ou l'acide carbonique; une chaleur très-intense suffit pour le décomposer d'abord en hydrogène et en un carbure d'hydrogène plus simple, l'acétylène; ce dernier étant à son tour résoluble en ses éléments, c'est-à-dire en hydrogène et en carbone. A ce moment, nous avons évidemment atteint le dernier terme de nos analyses.

Voilà comment, par une suite de transformations définies, nous savons passer de l'amidon au sucre, puis à l'alcool, au gaz oléfiant, à l'acétylène, enfin au carbone, à l'hydrogène, à l'eau et à l'acide carbonique. Cette série de décompositions successives pourrait être reproduite, avec des phases pareilles, à l'égard de toutes les matières tirées des êtres vivants. C'est ainsi que des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on passe, en général, aux carbures d'hydrogène; c'est ainsi que les travaux modernes ont groupé autour des alcools et des carbures l'ensemble des composés organiques.

Tous ces changements, dus à l'influence des réactifs, présentaient jusqu'alors un caractère commun : les éléments des corps qui les éprouvent se trouvaient de plus en plus rapprochés de leur séparation finale. En un mot, au lieu de

décomposer complétement et du premier coup les combinaisons organiques formées sous l'influence de la vie, on les décomposait par degrés successifs et suivant une échelle régulière, en passant du composé primitif à des composés moins compliqués, de ceux-ci à d'autres, et ainsi de proche en proche, jusqu'à ce que l'on eût atteint les termes simples d'une destruction totale. De là cette belle série de travaux poursuivis pendant trente années qui ont permis d'obtenir tant d'êtres artificiels par la voie des décompositions ménagées, et qui ont jeté les bases analytiques de la classification des substances organiques. Mais on ne savait point remonter cette échelle, partir des corps élémentaires pour former, par le seul jeu des affinités que l'on a coutume de mettre en œuvre dans la nature inorganique, des carbures d'hydrogène, puis des alcools et des composés de plus en plus compliqués.

Aussi les lois de la combinaison observées en chimie minérale semblaient-elles insuffisantes pour expliquer les faits observés dans la nature organique, comme si quelque chose de vital demeurait jusqu'au bout dans les principes organiques et leur imprimait ce cachet originel, qui donne à ces corps un air de famille et les fait reconnaître à l'instant.

Cette différence fondamentale entre l'état d'avancement de la chimie organique et celui de la chimie minérale se retrouvait jusque dans le mode d'exposition qui avait été suivi dans l'étude de ces deux sciences. Tandis que la chimie minérale part des corps simples et s'élève graduellement aux composés binaires, ternaires, etc., qui résultent de la combinaison de ces corps simples, pris deux à deux, trois à trois, etc.; tandis qu'elle va toujours du simple au composé; la chimie organique procédait en général inversement. Jusque vers 1860 tous les auteurs qui l'ont exposée, en marchant du connu à l'inconnu et sans autre point d'appui que les considérations expérimentales, ont dû prendre leur point de départ dans les produits immédiats de l'organisation. En général, ils ont procédé du ligneux et de l'amidon au sucre,

du sucre à l'alcool, de l'alcool enfin aux carbures d'hydrogène; c'est-à-dire qu'ils sont partis des corps les plus composés parmi ceux que nous rencontrons dans les êtres vivants, puis ils sont descendus par une analyse successive, en traversant l'étude d'êtres de plus en plus simples, jusqu'aux composés binaires et jusqu'aux éléments. La science se trouvait dès lors comme suspendue dans le vide et privée d'une base indépendante. Si quelques chimistes de cette époque ont suivi un ordre différent dans ces expositions, cependant ils ont été forcés de donner aux composés organiques qu'ils ont voulu décrire en première ligne la même origine physiologique que tous les autres auteurs, c'est-à-dire forcés de les obtenir au moyen d'autres composés organiques, plus complexes, et que les êtres vivants seuls sont aptes à produire. Mélange singulier, quoique nécessaire, de chimie et d'histoire naturelle, qui ôte à la science une partie de sa rigueur abstraite.

On voit par ces développements quelles différences ont séparé jusqu'ici la chimie organique et la chimie minérale, sous le triple rapport de la marche générale des découvertes, de la nature des méthodes et de la manière de présenter l'ensemble de la science. Ces différences tenaient essentiellement à l'impuissance de la synthèse en chimie organique, opposée à sa puissance en chimie minérale.

Ce n'est pas que l'on n'ait réussi à produire avant ces derniers temps quelques substances analogues aux principes organiques par leurs éléments. L'urée est l'exemple le plus ancien et le plus frappant de ces premières synthèses. Mais la formation de ces substances, au nombre de deux ou trois seulement, « placées, d'après Berzelius, sur la limite « extrême entre la composition organique et la composition « inorganique (1) », et situées en dehors des cadres les plus

(1) Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 12, traduction française; 1831.

caractéristiques de la chimie organique, était insuffisante pour décider la question d'une manière générale. Aussi Berzelius disait-il encore : « Quand même nous parviendrions « avec le temps à produire avec des corps inorganiques plu- « sieurs substances d'une composition analogue à celle des « produits organiques, cette imitation incomplète est trop « restreinte pour que nous puissions espérer produire des « corps organiques, comme nous réussissons, dans la plu- « part des cas, à confirmer l'analyse des corps inorganiques « en faisant leur synthèse (1). »

Bref, les exemples de synthèse étaient jusqu'alors si rares, tellement isolés et si peu féconds, que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique toute espérance de refaire d'une manière générale les substances organiques au moyen des corps simples qui les constituent. Quelles que fussent les opinions spéculatives sur ce sujet, aucun alcool n'avait été produit expérimentalement au moyen d'un carbure d'hydrogène, aucun carbure n'avait été formé avec les éléments. En envisageant l'extrême mobilité des composés organiques, leur physionomie particulière, la facilité avec laquelle les forces les plus faibles opèrent leur destruction, plusieurs chimistes continuaient même à penser que leur formation au sein des organismes vivants dépendait « de « l'action mystérieuse de la force vitale, action opposée, en « lutte continuelle avec celles que nous sommes habitués à « regarder comme la cause des phénomènes chimiques ordi- « naires (2). » C'est ainsi que Gerhardt avait pu dire, il y a trente ans, en parlant de son système de classification : « J'y « démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature « vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse; que la « force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit « l'édifice abattu par les forces chimiques (3). »

(1) Berzelius, même ouvrage, p. 13 et 14.
(2) *Voir* aussi Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 2 et surtout p. 3 ; 1844.
(3) *Comptes rendus*, t. XV, p. 498.

Ces citations attestent l'état d'imperfection dans lequel la chimie organique était demeurée jusqu'à ces dernières années, l'impossibilité où elle se trouvait d'établir expérimentalement ses doctrines sur les mêmes fondements simples et absolus que la chimie minérale. En un mot, la chimie organique avait procédé jusqu'alors par voie analytique, en étudiant successivement les lois des transformations infinies que les substances formées par les êtres vivants éprouvent de la part des réactifs. Mais cette analyse est-elle complète? Ces lois donnent-elles une idée suffisante de toutes les forces qui président à la formation même des substances organiques? C'est ce que la synthèse peut seule démontrer; seule elle peut établir d'une manière définitive l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance.

VI

C'est cette œuvre que j'ai poursuivie pendant vingt années et dont mon ouvrage intitulé *Chimie organique fondée sur la Synthèse* (1860), renferme la première réalisation générale. En effet, j'ai entrepris de procéder en chimie organique comme on sait le faire depuis un siècle en chimie minérale, c'est-à-dire de composer les matières organiques en combinant leurs éléments, à l'aide des seules forces chimiques. Le succès de ces expériences permet désormais de présenter l'ensemble de la science avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu, et sans s'appuyer sur d'autres idées que sur celles qui résultent de l'étude purement physique et chimique des substances minérales. Au lieu de prendre son origine dans les phénomènes de la vie, la chimie organique se trouve

maintenant posséder une base indépendante; elle peut rendre à son tour à la physiologie les secours qu'elle en a si longtemps tirés.

Cette marche nouvelle de la chimie organique s'effectue en procédant suivant les mêmes idées qui ont fondé la synthèse en chimie minérale. Dans les deux cas, il suffit de suivre une marche inverse de celle de l'analyse. On a vu comment l'analyse organique conduit à décomposer les principes naturels, à former d'abord les corps volatils et principalement les alcools; de ceux-ci, l'analyse passe aux carbures d'hydrogène, et des carbures aux éléments.

Renversant les termes du problème, j'ai pris pour point de départ les corps simples, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et j'ai reconstitué par la combinaison de ces éléments des composés organiques, d'abord binaires, puis ternaires, etc., les uns analogues, les autres identiques avec les principes immédiats contenus dans les êtres vivants eux-mêmes.

Quelques développements sont ici nécessaires pour montrer la suite progressive de ces formations synthétiques. Les substances que l'on forme d'abord, par des méthodes purement chimiques, sont les principaux carbures d'hydrogène, c'est-à-dire les composés binaires fondamentaux de la chimie organique. Pour les produire de toutes pièces, au moyen des composés minéraux et des éléments eux-mêmes, deux voies générales peuvent être suivies, toutes deux inverses des voies suivies dans l'analyse des composés organiques.

On peut prendre pour point de départ de la synthèse : soit les éléments libres, c'est-à-dire le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, pour former successivement les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides, etc.; soit les éléments complétement oxydés, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique, pour réaliser les mêmes formations. J'ai suivi tour à tour ces deux marches.

Soit d'abord les éléments libres pris comme points de

départ. Le carbone et l'hydrogène libres, loin d'être rebelles à toute union immédiate, comme on l'avait cru si longtemps, le carbone et l'hydrogène libres se combinent directement sous l'influence de l'arc électrique; ils s'unissent dans les rapports les plus simples qui puissent être conçus, je veux dire à atomes égaux (12 parties de carbone et 1 partie d'hydrogène) et ils forment un premier carbure d'hydrogène, un gaz, l'acétylène. Telle est aujourd'hui la base la plus simple et la plus démonstrative de la synthèse organique.

En effet l'acétylène n'est pas un être isolé; mais il produit à son tour, par des transformations immédiates, une multitude d'autres composés. Il s'unit à l'hydrogène, à l'oxygène (1), à l'azote (2), aux métaux, bref à la plupart des autres éléments. Arrêtons-nous seulement à la formation des carbures d'hydrogène. L'acétylène et l'hydrogène, combinés à volumes gazeux égaux, forment le gaz oléfiant ou éthylène; par une nouvelle addition d'hydrogène, on produit l'hydrure d'éthylène. Enfin la décomposition méthodique de ce dernier, par la chaleur rouge, engendre le formène ou gaz des marais. Ces quatre hydrocarbures représentent les quatre combinaisons fondamentales que le carbone (3) contracte avec l'hydrogène :

Proto Hydrure de carbone : acétylène (2 vol.) : $ȻH^{1}$.
Bi Hydrure de carbone : éthylène (2 vol.) : $ȻH^{2}$.
Tri Hydrure de carbone : hydrure d'éthylène (2 vol.) : $ȻH^{3}$.
Quadri Hydrure du carbone : formène (4 vol.) : $ȻH^{4}$.

Je viens d'établir comment l'acétylène, produit par synthèse directe, engendre les trois autres. Ces quatre carbures offrent entre eux des relations d'équilibre telles, que l'un quelconque étant soumis à l'influence de la température

(1) Synthèse directe des acides oxalique et acétique.
(2) Synthèse directe de l'acide cyanhydrique.
(3) $C = 12^{gr}$ = un atome de carbone, = 2 équivalents, C^{2}.

rouge en présence d'un excès d'hydrogène, donne naissance à une certaine proportion des trois autres composés.

Non-seulement l'acétylène forme ainsi les carbures d'hydrogène les plus simples, par son union avec l'hydrogène; mais on peut aussi le condenser, toujours directement et sous l'influence de la chaleur : ce qui réalise la synthèse de la benzine, carbure dont la vapeur pèse trois fois autant que celle de l'acétylène, sous le même volume. On peut encore combiner directement l'acétylène avec les autres carbures, tels que l'éthylène, la benzine, etc. : ce qui engendre par synthèse pyrogénée de nouveaux carbures, tels que le crotonylène, le styrolène, la naphtaline, l'anthracène, etc., etc. Ces nouveaux carbures, modifiés à leur tour sous l'influence de la chaleur, ou combinés avec l'hydrogène, engendrent tous les autres composés hydrocarbonés. Bref, l'acétylène étant obtenu, il devient l'origine de la formation expérimentale de tous les carbures d'hydrogène.

Le rôle qu'il joue dans la synthèse s'explique, non-seulement par la simplicité de sa composition, mais aussi par cette circonstance qu'il est formé avec absorption de chaleur depuis les éléments : il renferme dès lors un excès d'énergie, qui se dépense à mesure dans la formation des autres combinaisons : tel est l'un des principaux secrets de la synthèse.

Nous venons d'exposer la marche la plus directe pour procéder à la formation des composés organiques. Voici maintenant la seconde méthode, non moins importante peut-être : car elle prend pour point de départ l'eau et l'acide carbonique, c'est-à-dire les mêmes composés qui fournissent aux végétaux et aux animaux le carbone et l'hydrogène qu'ils renferment.

A cet effet, on change d'abord l'acide carbonique en oxyde de carbone, par des procédés de réduction faciles à réaliser. Puis on prend l'oxyde de carbone, c'est-à-dire une substance purement minérale, et, par le seul concours du

temps et des affinités ordinaires, on combine cet oxyde de carbone avec les éléments de l'eau : on obtient ainsi un premier composé organique, à savoir l'acide formique. Cet acide, uni avec une base minérale, engendre un formiate; en détruisant enfin le formiate par la chaleur, on oblige le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau à se combiner à l'état naissant, pour donner lieu à des carbures d'hydrogène. Ainsi se forme d'abord le gaz des marais, par une réaction régulière. Au même moment, une portion de ce gaz naissant se condense pour engendrer le gaz oléfiant, le propylène, etc. Des méthodes analogues permettent d'obtenir les principaux carbures d'hydrogène au moyen des éléments, par la voie des condensations simultanées. C'est le premier pas de la synthèse qui se trouve encore réalisé, en suivant une méthode aussi certaine, quoique moins nette peut-être que la précédente : cependant elle offre cet intérêt de procéder à partir des mêmes origines que la nature vivante, bien que suivant des artifices très-différents.

Mais poursuivons notre exposé général des méthodes synthétiques.

Les carbures d'hydrogène une fois obtenus, ils deviennent à leur tour le point de départ de la synthèse des alcools. Avec le gaz des marais et l'oxygène, on forme l'alcool méthylique; avec le gaz oléfiant et les éléments de l'eau, on forme l'alcool ordinaire; avec le propylène et les éléments de l'eau, on forme un alcool propylique, etc., etc.

Voilà par quelles méthodes générales j'ai opéré la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools. Ce sont les premiers produits de la synthèse, et les plus difficiles à réaliser. Les carbures d'hydrogène et les alcools, en effet, sont les plus caractéristiques peut-être parmi les composés organiques. Ils n'ont point d'analogues en chimie minérale; ils constituent la base de notre édifice, et ils servent d'origine à toutes les autres formations. L'intervention des actions lentes, celle des affinités faibles et délicates suffi-

sent pour les obtenir. En s'appuyant sur les mêmes méthodes, on peut pousser plus avant; en effet, à mesure que l'on s'élève à des composés plus compliqués, les réactions deviennent plus faciles et plus variées, et les ressources de la synthèse augmentent à chaque pas nouveau. En un mot, dans l'ordre de la synthèse organique, le point essentiel réside dans la formation des premiers termes au moyen des éléments, c'est-à-dire dans celle des carbures d'hydrogène et des alcools. Elle était d'autant plus difficile que ces premiers termes, l'acétylène, le gaz oléfiant, l'acide formique sont produits, je le répète, avec absorption de chaleur depuis leurs composants les plus prochains; tandis qu'ils engendrent au contraire les autres composés organiques avec dégagement de chaleur, à la façon des combinaisons ordinaires. C'est ce qui explique à la fois la difficulté de la formation de ces premiers termes et son importance : aussi c'est cette formation seule qui efface en principe toute ligne de démarcation entre la chimie minérale et la chimie organique.

Cette formation est d'autant plus décisive, qu'elle permet de rattacher les nouveaux résultats avec les travaux accomplis jusqu'alors en chimie organique. En effet, les chimistes savent aujourd'hui produire, au moyen des alcools et des carbures, une multitude d'autres composés : tels sont les aldéhydes, premiers termes d'oxydation qui comprennent la plupart des huiles essentielles oxygénées; tels sont encore les acides organiques, si répandus dans les végétaux et dans les animaux. En combinant ces mêmes alcools et ces mêmes carbures avec les acides, on obtient les éthers composés, nouvelle catégorie de substances propres à la chimie organique, et qui se retrouvent dans la végétation. L'ensemble de ces résultats comprend la plupart des composés ternaires. On peut aller plus loin. En effet, les alcools, les aldéhydes, les acides, étant unis avec l'ammoniaque, donnent naissance à leur tour aux substances quaternaires,

formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, c'est-à-dire aux corps désignés sous les noms d'amides et d'alcalis.

La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limite à ses progrès. Si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'art sait reproduire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles, et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter avec quelque apparence de certitude de trouver infranchissable. On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base expérimentale que la chimie minérale. Dans ces deux sciences, la synthèse aussi bien que l'analyse résultent du jeu des mêmes forces, appliquées aux mêmes éléments.

On voit ici quelle est la marche successive de la synthèse, comment elle permet de construire les fondements de l'édifice, et d'en asseoir les premières assises, en coordonnant les résultats nouveaux et les résultats acquis sous un même point de vue et par une même méthode, comparable à celle de la chimie minérale. On voit aussi comment aux nouvelles méthodes de formation synthétique répond une manière nouvelle d'envisager la science et des liens nouveaux et généraux entre les faits qui la constituent. Ce qui caractérise surtout ces nouveaux liens, ce nouveau point de vue, ce qui les distingue essentiellement des opinions passagères qui se sont succédé dans la science, c'est qu'ils ne reposent pas sur des conjectures, sur des présomptions plus ou moins incertaines, mais sur des faits réalisés. Aussi les nouvelles vues permettent-elles de constituer la science en dehors des systèmes incomplets et incertains qui sont fondés sur les

procédés de décomposition. Enfin l'application aux substances naturelles des procédés généraux qui résultent de ce vaste ensemble d'idées et de travaux fournit aux travaux synthétiques une base chaque jour plus assurée. Elle permet dès aujourd'hui de former de toutes pièces un nombre immense de substances organiques; elle ouvre en même temps aux recherches futures un champ illimité.

En effet, au delà de ce premier domaine conquis sur l'inconnu, et rattaché définitivement à la chimie proprement dite, s'étend la multitude des composés naturels qui n'ont pas encore été reproduits par l'art, ni même soumis à une étude analytique suffisante. Voilà quels corps il s'agit maintenant d'attaquer à l'aide des mêmes idées, des mêmes méthodes générales qui ont permis de former les composés fondamentaux. Déjà la synthèse pénètre de plus en plus dans ces nouvelles régions. La reproduction des corps gras neutres a fourni dès 1854 l'exemple d'une classe entière de principes naturels de cet ordre, reconstitués par les procédés synthétiques.

Ces faits, ces rapprochements féconds, ces vues et ces prévisions se réalisent de jour en jour. En effet l'attention des chimistes est tournée maintenant vers les problèmes de synthèse si longtemps négligés : exposer les résultats qu'ils ont obtenus, c'est faire l'histoire de la science elle-même depuis vingt ans. J'y reviendrai tout à l'heure : il me suffira de rappeler ici parmi les découvertes les plus récentes et les plus brillantes, la synthèse des matières colorantes artificielles et celle de l'alizarine. Mais auparavant, disons encore un mot des questions soulevées par les nouveaux points de vue.

VII

L'exposition générale des méthodes synthétiques a donné lieu à un nouvel ordre de considérations, presque inaperçu jusqu'alors en chimie organique. En effet, on est conduit par là à formuler d'une manière générale toute une série de problèmes qui n'ont jamais été discutés d'une façon suivie et systématique : on veut parler des *problèmes inverses*. Ces problèmes se présentent à chaque pas dans les recherches synthétiques : il n'en est aucune qui ne repose sur leur discussion. Ils ont pour objet de renverser toute réaction, toute décomposition, et de remonter dans chaque cas des produits transformés aux substances primitives. Pour en bien faire comprendre la signification et la portée véritable, nous croyons nécessaire d'exposer avec détail les problèmes inverses dans quelques-unes de leurs applications particulières. Il s'agit des transformations réciproques entre les divers composés binaires du carbone; l'intérêt qui s'attache à leur étude est d'autant plus vif, qu'elle embrasse, entre autres résultats, la synthèse du formène, autrement dit gaz des marais.

Le carbone combiné avec l'oxygène forme l'acide carbonique; avec le soufre, il produit le sulfure de carbone; son union avec le chlore constitue, entre autres produits, le perchlorure de carbone; enfin la plus simple des combinaisons entre le carbone et l'hydrogène est le gaz des marais. Ces quatre combinaisons binaires du carbone renferment toutes le même poids de carbone dans un même volume de leurs vapeurs. Deux d'entre elles, l'acide carbonique et le sulfure de carbone, peuvent être obtenues par la combinaison directe de leurs éléments. Étant donnée l'une de ces quatre combinaisons binaires du carbone, il s'agit de produire à volonté les trois autres

Commençons par le gaz des marais; c'est le moins stable des quatre composés, celui qu'il est le plus facile de métamorphoser. L'action directe du chlore sur le gaz des marais, à la température ordinaire, le transforme en perchlorure de carbone; le soufre, agissant à la température rouge sur le gaz des marais, produit du sulfure de carbone; enfin il suffit de mêler l'oxygène et le gaz des marais, puis d'enflammer le tout, pour obtenir à l'instant de l'acide carbonique.

Cherchons maintenant à produire des changements analogues au moyen du perchlorure de carbone. En faisant agir ce corps sur un sulfure minéral, à la température rouge, on obtiendra du sulfure de carbone; en opérant avec un alcali, on produira de l'acide carbonique. Il est même assez facile de changer le perchlorure de carbone en gaz des marais, en faisant agir peu à peu l'hydrogène sur le perchlorure, à la température du rouge sombre. On trouve ici une ressource nouvelle pour obtenir le gaz des marais par synthèse, puisque, pour arriver au but, il suffit d'obtenir d'abord le perchlorure de carbone.

Prenons le sulfure de carbone à son tour comme point de départ. Nous pourrons le changer en acide carbonique, sous l'influence de la potasse; surtout si nous faisons intervenir le concours de la chaleur. Avec ce même concours, le chlore donnera naissance au perchlorure de carbone. Enfin, si nous faisons agir à la fois le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sur un métal, à la température du rouge sombre, nous effectuerons la combinaison du carbone et de l'hydrogène naissant, et nous obtiendrons le gaz des marais. Voilà donc une nouvelle méthode pour réaliser la synthèse de ce gaz, puisque le sulfure de carbone peut être préparé au moyen de ses éléments.

Venons enfin à l'acide carbonique; entre les quatre combinaisons binaires du carbone, c'est la plus stable; c'est celle qu'il est le plus difficile de transformer dans l'une quelconque des trois autres. Cependant on peut encore parvenir au

résultat demandé. En effet, l'acide carbonique sera facilement changé en oxyde de carbone, et nous avons dit plus haut comment l'oxyde de carbone, réagissant à l'état naissant sur les éléments de l'eau, engendre le gaz des marais. Celui-ci obtenu, rien n'est plus facile que de préparer le chlorure de carbone et le sulfure de carbone. Le cercle des métamorphoses se trouve ainsi complétement parcouru.

On voit par cet exemple comment on peut obtenir tour à tour : 1° les réactions directes produites en vertu des affinités les plus énergiques et des conditions de stabilité les plus simples ; 2° les réactions inverses, développées dans des conditions indirectes, en vertu de l'état naissant. Les dernières réactions nous conduisent à résoudre un problème synthétique d'une grande importance.

Voilà le type des méthodes inverses et de leurs applications.

VIII

Pour mieux préciser le point de vue général de cet ouvrage, il paraît nécessaire d'exposer à présent l'histoire des développements de la chimie organique, et de dire comment les problèmes essentiels ont été envisagés aux différentes époques. Cet exposé historique, qui constitue notre *Livre* Ier, a pour but principal de mettre en lumière les faits qui se rapportent à la décomposition et à la recomposition des matières organiques, à l'exclusion de tout ce qui se rattache à d'autres idées. En maintenant ainsi limité le champ de notre étude, nous pourrons montrer avec plus de netteté comment l'analyse est nécessaire pour faire connaître les éléments que la synthèse doit coordonner, quels problèmes ont été posés et résolus jusqu'ici, dans les deux ordres corrélatifs de l'analyse et de la synthèse, et quels autres problèmes la science doit maintenant aborder.

Voici quelle sera la marche suivie dans cette exposition.

Dans le chapitre I, on dira comment ont été découverts les éléments des substances organiques, c'est-à-dire les corps simples et les principes immédiats, et l'on cherchera à montrer quels liens historiques existent entre ces découvertes et celles qui ont fixé les lois fondamentales de la chimie minérale.

Après avoir ainsi défini les origines de la chimie organique, on exposera brièvement dans le chapitre II les travaux accomplis durant le premier tiers du dix-neuvième siècle, pour déterminer la composition élémentaire et l'équivalent des substances organiques.

Le chapitre III sera consacré à définir les corps isomères, c'est-à-dire formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions.

Les recherches précédentes ne jetant point encore une lumière suffisante sur la nature réelle des principes organiques, on a dû aller plus loin, et l'on a eu recours à leur analyse par la méthode des décompositions graduelles; l'indication succincte de ces expériences forme l'objet du chapitre IV.

Dans le chapitre V, on tâchera de montrer comment, les résultats des analyses partielles étant coordonnés, on a été conduit à grouper les composés organiques suivant leur fonction chimique, et à établir les premiers cadres d'une classification générale. A la suite de ces études, les lignes d'ensemble de la chimie organique ont commencé à se dessiner, les limites de la science ont été entrevues et la synthèse est devenue possible.

C'est à l'énumération des recherches synthétiques antérieures à l'année 1860 que le chapitre VI est consacré. Il renferme l'indication sommaire des travaux relatifs :

1° A la formation artificielle de certains principes naturels, au moyen d'autres principes de même espèce, plus compliqués que les corps auxquels ils donnent naissance;

2° Aux synthèses partielles, que l'on peut opérer à l'aide de composés organiques plus simples ;

3° A la synthèse totale des composés organiques, au moyen des corps élémentaires.

Dans le *Livre* SECOND j'exposerai ma nouvelle classification des composés organiques, distribués en huit fonctions fondamentales, et je présenterai le résumé des méthodes générales de synthèse et de leurs résultats fondamentaux.

LIVRE PREMIER

EXPOSITION HISTORIQUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

CHAPITRE PREMIER

LES ÉLÉMENTS ET LES PRINCIPES IMMÉDIATS.

I

Rechercher les éléments des corps, et tâcher de les résoudre par l'analyse en des êtres plus simples, c'est là une question qui s'est présentée dès l'antiquité à l'esprit humain. Mais les philosophes ont tout d'abord identifié cette analyse avec l'idée d'une simple division mécanique, propre à fournir des éléments toujours visibles et sensibles, quoique de plus en plus atténués. Les opinions de l'antiquité relativement aux atomes et à l'homéomérie se rapportent à ce genre de conceptions.

L'homéomérie envisage tous les corps comme formés de petits éléments semblables à l'ensemble; l'or, par exemple, est composé par des parcelles d'or, et chaque organe résulte d'une infinité de petits organes semblables :

Ossa videlicet è paucillis atque minutis
Ossibus, sic et de paucillis atque minutis
Visceribus viscus gigni...
Ex aurique putat micis consistere posse
Aurum (1).

Un cristal formé de petits cristaux, semblables entre eux et au cristal total, offrirait l'exemple le plus parfait de cette conception singulière, dans laquelle on pourrait retrouver quelques germes confus des idées actuelles sur la constitution des corps élémentaires et sur celle des principes immédiats.

La doctrine atomique se rapproche davantage de nos théories moléculaires; elle en exprime tout un côté avec une netteté que l'on n'a point surpassée; mais elle demeure étrangère à l'idée proprement dite de la combinaison. En effet, la doctrine atomique conçoit tous les êtres comme formés par un certain nombre d'atomes ou d'éléments simples, indivisibles, indestructibles, dont les assemblages variés constituent tous les êtres vivants et inanimés; de la même manière que les lettres de l'alphabet peuvent former par leurs associations les mots les plus divers :

... Certissima corpora quædam
Sunt, quæ conservant naturam semper eadem,
Quorum aditu, aut abitu, mutatoque ordine, mutant
Naturam res, et convertunt corpora sese...
Quin etiam passim nostris in versibus ipsis
Multa elementa vides multis communia verbis,
Quum tamen inter se versus verba necesse est
Confiteare et re et sonitu distare sonanti :
Tantum elementa queunt permutato ordine solo (2).

A côté de ces deux théories relatives à la constitution de la matière, Empédocle en formulait une autre, d'un ordre un peu différent : c'est la doctrine des quatre éléments, le feu, la terre, l'air et l'eau, longtemps en honneur au moyen

(1) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ*, I, 835. — L'homéomérie a été formulée par Anaxagore.

(2) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ*, I, 823. — On sait que la théorie atomique est due aux épicuriens.

âge, bien qu'elle ait été abandonnée à la fin du siècle dernier. Mélange obscur d'idées physiques, relatives aux trois états de corps, et d'idées cosmogoniques, cette doctrine s'était transformée dans l'intervalle, de façon à se rapprocher des opinions modernes de la chimie sur la combinaison et sur la formation des corps composés.

Au moyen de ces éléments, de ces atomes, de ces parties homogènes, les premiers philosophes naturalistes s'efforçaient de comprendre et d'expliquer l'univers, non sans exciter la surprise des métaphysiciens, qui poursuivaient par la logique pure la recherche des causes premières (1).

Mais s'il est curieux de porter un moment l'attention sur ces premières tentatives, mélange confus d'erreurs et de vérités, déduites par le raisonnement de l'observation générale des phénomènes naturels, il est nécessaire de rappeler que les anciens ne se sont jamais placés au point de vue des sciences physiques modernes, fondées exclusivement sur l'observation systématique de la nature et sur l'expérimentation. Jamais ils ne sont parvenus à la conception chimique proprement dite des êtres naturels, en tant que formée par l'agrégation et par le mélange d'un certain nombre de principes immédiats, lesquels sont eux-mêmes composés d'une manière toute différente au moyen des corps simples ou éléments. A plus forte raison n'ont-ils jamais conçu l'idée de la synthèse chimique, qui se propose de construire par l'art et à l'aide des éléments les principes immédiats des êtres matériels.

C'est surtout au moyen âge que les alchimistes, entraînés en partie par l'espérance de faire de l'or, en partie par l'étude de la composition des substances propres à guérir les maladies, ont pénétré dans le problème chimique véritable et commencé à poursuivre l'étude proprement dite des

(1) *Voir* PLATON, *Phédon*, § 107 et § 108; t. V, p. 319, édition de Bekker; Londres, 1826.

transformations de la matière. Ils sont les précurseurs réels des sciences expérimentales.

Mais ce n'est point une tâche facile que d'atteindre et d'isoler les éléments indécomposables, et surtout de reconnaître qu'on les a réellement atteints, au sein des métamorphoses perpétuelles de la matière; celles-ci ne mettant à nu les éléments que pour les faire rentrer aussitôt dans de nouvelles combinaisons. L'enchaînement des transformations est indéfini, et, sans le concours d'un raisonnement subtil, appuyé sur la connaissance et sur la discussion d'un très-grand nombre de phénomènes, rien ne permettrait de distinguer le corps simple du corps composé. Cette difficulté fondamentale, les obstacles opposés par les opinions généralement reçues au moyen âge, l'ignorance d'un nombre immense de faits, et particulièrement celle de l'existence et des propriétés des substances gazeuses, tout s'est réuni pour empêcher les alchimistes de constituer d'une manière scientifique l'objet de leurs études.

Cependant ils sont arrivés à plus d'un résultat essentiel, en ce qui touche les matières organiques. Ainsi l'étude des substances employées comme médicaments les a conduits à certaines idées qui sont, à proprement parler, l'origine historique de notre conception des principes immédiats. En effet, on reconnut que les propriétés actives de plusieurs substances végétales ne résident point dans l'être tout entier indifféremment, mais plus particulièrement dans certaines de ses parties que l'on pouvait réussir à isoler. Les exemples les plus frappants de cette vérité ont été fournis par le principe enivrant du vin, ou alcool, par les huiles volatiles du citron, de l'oranger, de la rose; dans ces huiles réside la propriété odorante de la fleur ou du fruit tout entier. De là, en grande partie, les opinions et les recherches des philosophes arabes sur l'essence propre de chaque matière; de là surtout la découverte des méthodes propres à isoler cette essence dans les végétaux. C'est ainsi que les Arabes furent

conduits à employer la distillation. Les noms mêmes donnés aux produits d'une telle analyse, les mots d'*essence*, de *sel essentiel*, marquent la confusion d'une idée chimique et d'une idée métaphysique, genre de confusion qui se retrouve à chaque pas dans l'histoire de l'alchimie. On en vint presque aussitôt à identifier chacune des qualités d'une substance naturelle avec un être particulier, et à regarder la substance naturelle comme résultant de l'assemblage de certains êtres, dans lesquels résidaient toutes ses propriétés.

« En observant toutes les qualités de l'or, dit Bacon, on « trouve qu'il est de couleur jaune, fort pesant et d'une telle « pesanteur spécifique, malléable et ductile à tel degré, etc... « Et celui qui connaîtra les formules et les procédés néces- « saires pour produire à volonté la couleur jaune, la grande « pesanteur spécifique, la ductilité, etc. ; celui qui connaîtra « en outre les moyens de produire ces qualités à différents « degrés, verra les moyens et pourra prendre les mesures « nécessaires pour réunir ces qualités dans tel ou tel corps, « d'où résultera sa transmutation en or. » Dans ces paroles de Bacon, écrites au XVIIe siècle, se retrouvent en partie les prétentions et les opinions scolastiques. La matière et ses qualités sont conçues comme des êtres distincts, et l'on peut faire varier à volonté les dernières, une à une et par degrés successifs.

Les alchimistes allaient plus loin encore : pour eux les qualités n'étaient pas seulement des êtres distincts des corps eux-mêmes, mais des êtres vraiment matériels. Toute qualité de la matière se trouvait ainsi identifiée avec une matière particulière : la saveur douce est l'attribut d'un principe doux spécifique, souvent confondu avec le sucre et qui se retrouve dans toutes les substances douces; l'amertume appartient à un principe amer, déguisé de diverses manières, mais toujours identique à lui-même; l'odeur réside dans l'arome ou esprit recteur; l'acidité, dans un principe

acide général, commun à tous les corps acides; l'alcalinité, dans un principe alcalin, toujours identique à lui-même, etc. Jusqu'à la fin du siècle dernier, les chimistes se sont proposé d'isoler ces êtres illusoires, l'esprit recteur, le principe amer, l'acide universel, etc. Sans la connaissance de leurs idées sur ce point, on ne saurait comprendre ni les opinions relatives au phlogistique ou principe inflammable, qui résidait surtout dans le soufre, le charbon, les huiles, les corps combustibles; ni même l'assimilation établie par Lavoisier entre la matière de la lumière, celle de la chaleur et les matières de l'oxygène, de l'azote ou de l'hydrogène, toutes ces matières étant envisagées également et au même titre comme des êtres simples et substantiels.

En se guidant d'après de semblables conceptions sur l'identité des qualités des êtres avec leurs principes immédiats, on ne pouvait arriver à quelque idée nette de l'analyse chimique précise, telle que nous la comprenons aujourd'hui. Loin de décomposer la matière dans ses qualités, envisagées d'une manière abstraite et indépendante de la matière même, notre analyse s'efforce au contraire de résoudre complétement la matière « en types définis par des pro- « priétés appartenant à chacun d'eux, les propriétés étant « dues, soit à un principe isolé, soit au mélange de plusieurs « principes (1). » Pourtant on pressentait déjà l'existence de pareils principes immédiats; car, s'il était inexact de distinguer d'une manière absolue les qualités de la matière, de la matière elle-même, pour en faire autant d'êtres distincts, cependant il était vrai de dire que telle ou telle qualité spéciale d'une substance réside souvent, non dans l'ensemble de cette substance, mais dans l'une de ses parties que l'on peut parvenir à isoler.

(1) CHEVREUL, *Journal des Savants*, p. 98 ; 1856.

II

Les premières tentatives pour opérer l'analyse des substances organiques conduisirent à des résultats si étranges, que le problème, abordé avec quelque suite à la fin du XVIIe et au commencement du XVIIIe siècle, parut tout d'abord plus loin que jamais d'une solution véritable.

On avait tenté d'appliquer d'une manière générale à l'analyse des végétaux et des animaux cette méthode de distillation que nous avons dite être si propre à isoler les essences. En procédant par cette voie, à la suite de travaux et d'analyses poursuivies avec soin pendant bien des années, on reconnut, non sans surprise, que toutes les substances végétales, soumises à la distillation, fournissent les mêmes produits généraux : de l'eau, de l'huile, du phlegme, de la terre (1), etc. ; les substances animales donnent naissance aux mêmes produits, et de plus, à l'alcali volatil. Cette identité des produits généraux fournis par l'analyse d'êtres si divers frappa d'étonnement l'esprit des chimistes. Le froment et la ciguë, par exemple, « l'aliment et le poison, » donnent naissance aux mêmes produits généraux, et ces produits n'ont pour ainsi dire rien de commun avec les substances qui les ont fournis. En présence de résultats ainsi éloignés du point de départ, il fallut bien se résigner à reconnaître que les moyens d'analyse mis en œuvre avaient dénaturé les matières naturelles. Les corps obtenus dans cette analyse étaient évidemment des substances de nouvelle formation ; et il demeura prouvé que la distillation ne sépare point en général les principes végétaux dans leur état premier ; mais le plus souvent elle les détruit et les décompose.

(1) C'est-à-dire du charbon, confondu avec la terre dans le langage de cette époque.

Toutefois ces premières et pénibles études n'ont point été complétement perdues. Si elles n'ont jeté presque aucun jour sur l'analyse immédiate des végétaux et des animaux, elles ont cependant concouru à établir certaines idées générales, qui sont demeurées acquises à la science. Par ces études, en effet, on a reconnu que les végétaux et les animaux, ainsi que les produits qui en tirent leur origine, sont les seules substances capables de fournir à la distillation de l'huile et des produits empyreumatiques ; ce caractère les distingue entièrement des substances minérales, qui n'en produisent jamais. C'est le point de départ de la distinction qui demeura dès lors établie entre la chimie minérale et la chimie organique.

En même temps on fut mis sur la voie qui a conduit à découvrir les véritables éléments des substances végétales et ceux des substances animales. En effet, il était prouvé que les végétaux sont formés tous en général des mêmes éléments, puisqu'ils fournissent les mêmes produits de décomposition, l'eau, l'huile, la terre charbonneuse, etc. Une conclusion toute pareille s'applique aux animaux. Il y a plus : les éléments contenus dans les animaux devaient être, jusqu'à un certain point, communs entre les animaux et les végétaux. Car ces animaux fournissent les mêmes produits de distillation que les végétaux, et de plus ils donnent naissance à un principe particulier, l'alcali volatil, lequel doit répondre à quelque élément propre. Ce dernier caractérise en général les substances animales et les distingue des substances végétales. Un pas encore, la nature composée de l'eau, des huiles pyrogénées et de l'alcali volatil étant connue, ainsi que la nature simple du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, il devint facile de conclure que ces quatre substances sont les éléments fondamentaux de tout être vivant. C'est là un résultat tout à fait capital : il suffirait seul pour établir que les premières études analytiques, quelle que soit d'ailleurs leur grossièreté et leur im-

perfection inévitables, n'ont point été inutiles. Mais c'est par les travaux de la chimie pneumatique que l'interprétation de ces premières études a pris une clarté subite.

La découverte des gaz, celle de la théorie véritable de la combustion, la démonstration de l'invariabilité du poids des corps dans leurs combinaisons, celle de la permanence des corps simples ou éléments véritables à travers la série indéfinie des métamorphoses, en un mot, l'ensemble des découvertes de Lavoisier et de ses contemporains, voilà les travaux qui ont établi la science sur les bases actuelles. Ils ont donné à la chimie organique, aussi bien qu'à la chimie minérale, son fondement analytique définitif. En chimie organique, il fut démontré que les végétaux sont formés principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et que les animaux renferment les mêmes éléments et de plus de l'azote. Cette simplicité dans la composition élémentaire des êtres vivants est d'autant plus frappante, que les mêmes éléments font également partie des substances minérales.

Mais la connaissance des éléments en chimie organique ne fournit que des données bien générales et bien insuffisantes, surtout si l'on se propose de refaire les combinaisons naturelles qui résultent de l'association des mêmes éléments. L'histoire de la science fournit à cet égard les preuves les plus décisives. En effet, tandis que la synthèse minérale résultait presque immédiatement, et dès le XVIIIe siècle, de la connaissance des éléments et de celle de leur proportion au sein des composés naturels, au contraire, la synthèse organique demeurait absolument impossible à cette époque, en raison de la difficulté plus grande et à peine encore soupçonnée du problème.

Avant l'époque qui nous occupe, les idées étaient bien loin d'être fixées sur les obstacles que présente la formation des matières organiques et sur les preuves par lesquelles on peut en démontrer la réalisation. Il suffira de dire, par exemple, que Glauber, au XVIIe siècle, croyait avoir réalisé

la synthèse du vinaigre, en mêlant de l'acide vitriolique (sulfurique), de la crème de tartre et de l'eau (1). Dans un temps plus voisin de nous, c'est-à-dire dans la seconde moitié du XVIIIe siècle, Baumé s'imaginait avoir composé par voie de synthèse l'acide de borax, en abandonnant à l'air pendant un certain temps, dans un milieu humide, un mélange d'argile grise, de graisse et de fiente de vache récente (2). Comment s'étonner de semblables illusions, alors qu'on discutait si les acides végétaux sont tous les modifications d'un même acide, si l'acide saccharin (oxalique) préexiste dans le sucre qui le fournit sous l'influence de l'acide nitreux ; alors que l'on regardait le sucre comme « un hépar végétal, où le principe huileux est rendu miscible à l'eau par un acide ; » l'alcool comme formé d'une huile très-atténuée, intimement unie à de l'eau par l'intermédiaire d'un acide, et l'eau elle-même comme un corps simple, un élément? On peut affirmer qu'au XVIIIe siècle les bases de la science étaient si peu affermies, les analyses si grossières encore, les propriétés propres à isoler et à caractériser les corps si mal définies, qu'il eût été presque impossible de démontrer la réalité d'une synthèse organique, alors même qu'on eût réussi par basard à la réaliser.

III

Cependant, vers la seconde moitié du XVIIIe siècle, les idées relatives aux matières organiques acquirent peu à peu une précision plus grande. Eclairés par les contradictions observées entre les propriétés des produits d'une analyse et celles de la substance végétale ou animale analysée, les chimistes commencèrent à se préoccuper d'isoler dans leur état primitif les « principes immédiats » des végétaux.

(1) *Encyclopédie méthodique*, *Chimie*, t. I, p, 32 ; Paris, 1786.
(2) *Encyclopédie méthodique*, *Chimie*, t. I, p. 51.

Tantôt, pour y parvenir, on profitait simplement du jeu des forces naturelles qui déterminent l'extravasion de matières spéciales, telles que le camphre, les gommes, le coton, les résines, etc. ; tantôt on rendait plus facile cette séparation spontanée par l'incision des cellules et des vaisseaux des plantes et par le concours d'une pression plus ou moins énergique ; tantôt enfin on recourait à l'action des dissolvants neutres, tels que l'eau froide, l'eau chaude et l'alcool. Dans tous les cas, on évitait soigneusement de faire intervenir, soit une température élevée, soit des agents chimiques puissants, capables de détruire l'arrangement primitif des principes immédiats dans les tissus organisés. Bref, on se proposait, pour la première fois, d'obtenir les principes immédiats, tels qu'ils préexistent et avec les propriétés mêmes qu'ils possèdent à l'état isolé, ou qui résultent de leur mélange dans les êtres vivants (1).

Un grand nombre de principes immédiats définis, les uns de nature acide, tels que les acides tartrique, oxalique, malique, citrique, lactique, urique, formique, gallique, benzoïque, etc. ; les autres privés des propriétés acides, tels que l'urée, les sucres de canne et de lait, la cire des calculs biliaires (cholestérine), etc., furent successivement isolés et caractérisés dans le cours du XVIII[e] siècle (2).

Mais si l'existence des principes immédiats et les méthodes propres à les isoler sans altération furent dès lors connues d'une manière générale, cependant on ignora encore pendant bien des années l'art de les définir et d'en spécifier avec certitude l'individualité. Cette incertitude n'a rien de surprenant ; elle était commune à la chimie tout entière. En

(1) *Voir* relativement à l'historique de ces recherches sur les principes immédiats les articles publiés par M. CHEVREUL dans le *Journal des Savants*; 1856-1860. — Rouelle le jeune contribua plus que personne peut-être à fixer l'idée des principes immédiats.

(2) *Voir* CHEVREUL, *Journal des Savants*; novembre 1858; p. 717. — Scheele est l'auteur de la découverte précise de la plupart des acides organiques cités plus haut.

effet, on méconnaissait alors en chimie organique, aussi bien qu'en chimie minérale, un fait fondamental : à savoir qu'un principe immédiat est toujours formé des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions définies, et qu'il est doué de propriétés constantes et caractéristiques. Aussi, dans les analyses et dans les Traités de la fin du XVIIIe siècle, à côté de certains principes immédiats définis véritables, tels que ceux dénommés plus haut, on voit figurer une multitude d'autres prétendus principes immédiats, qui sont privés de toute propriété définie. On y trouve confondus sous une même dénomination les corps les plus dissemblables. Pour caractériser cet état de la science, il suffit de rappeler l'analyse du quinquina de Fourcroy, donnée alors comme modèle (1), et la liste des principes immédiats végétaux inscrite dans la *Philosophie chimique* du même auteur (2). Ce sont : la sève, le muqueux, le sucre, l'albumine végétale, les acides végétaux, l'extractif, le tannin, l'amidon, le glutineux, la matière colorante, l'huile fixe, la cire végétale, l'huile volatile, le camphre, la résine, la gomme-résine, le baume, le caoutchouc, le ligneux, le suber. « En séparant « ces vingt genres de composés d'un végétal, dit Fourcroy, « on fait son analyse très-exacte. » Cette liste est un curieux témoignage de l'état des opinions et du degré d'avancement de l'analyse organique immédiate jusqu'au commencement du XIXe siècle. En effet, il est difficile d'imaginer une méthode d'analyse aussi contraire aux idées exactes que nous avons aujourd'hui : dans l'énumération précédente, des principes immédiats véritables, tels que le camphre et l'amidon, se trouvent juxtaposés avec des mélanges compliqués et indéfinis, tels que la sève et l'extractif.

Mais, pour fixer avec exactitude ce qu'il faut entendre par les principes immédiats, il était nécessaire de connaître d'abord avec plus de précision qu'on ne pouvait le faire à

(1) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. II, p. 279; Paris, 1792.
(2) FOURCROY, *Philosophie chimique*, p. 305; Paris, 1806.

cette époque la signification même de la combinaison chimique. Jusqu'alors les caractères de la combinaison étaient demeurés vagues et confondus avec ceux du simple mélange et de la dissolution. Aussi voit-on s'élever à cette époque plus d'une discussion singulière sur la nature propre de beaucoup de matières végétales, dont on avait d'abord admis l'existence comme principes distincts. C'est ainsi que Fourcroy et Vauquelin regardent en 1807 les acides formique et lactique comme de l'acide acétique impur, uni à des matières animales particulières ; ils identifient également avec l'acide acétique l'acide contenu dans les eaux sures des amidonniers. D'autres chimistes regardent l'acide malique comme résultant de l'union de l'acide acétique avec un corps extractiforme, et identifient l'acide succinique avec l'acide pyromucique, l'acide hippurique avec l'acide benzoïque, etc. Toutes ces confusions témoignent du vague et de l'incertitude qui régnaient à cette époque sur l'existence et les propriétés spécifiques des principes immédiats. Du reste, la même confusion existait en chimie minérale. Les découvertes qui l'ont dissipée tiennent de trop près au sujet qui nous occupe pour qu'il ne soit pas convenable de les rappeler brièvement.

Au commencement du XIXe siècle, deux opinions partageaient les esprits des chimistes. Les uns pensaient que les corps entrent en combinaison suivant des proportions progressives et indéfinies, comprises entre deux limites extrêmes. Dans certains cas particuliers, les composés peuvent être isolés par cristallisation, volatilisation, etc. ; ils possèdent alors des propriétés constantes et une composition invariable. Mais cette fixité dans les phénomènes est due à la nature particulière des forces qui déterminent la séparation des composés. Au contraire, dans le cas le plus général, les propriétés des composés varient d'une manière indéfinie et corrélativement à la variabilité continue de leur composition. Telles étaient les opinions de Berthollet.

Au contraire, d'après Proust, tout corps susceptible d'être distingué par certaines propriétés spécifiques est constitué toujours par les mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions. Tantôt ces éléments donnent naissance à un composé unique et défini; tantôt ils engendrent plusieurs composés. Mais, dans le dernier cas, le poids de l'un des éléments demeurant constant dans ces divers composés, le poids de l'autre élément s'accroîtra par sauts brusques, en passant de l'un à l'autre ; jamais il n'éprouvera une variation continue, indéfinie. Loin de là : tout composé compris entre ces deux limites définies sera un simple mélange, résoluble sans altération dans les composés fondamentaux. Voilà quelles étaient les théories contraires qui se disputaient le domaine de la science. Aujourd'hui la controverse est terminée; tout le monde s'accorde à regarder la seconde opinion comme la seule véritable : elle constitue la *loi des proportions définies.*

Sans insister davantage sur ce point, il suffira de dire que les théories atomiques de Dalton et de Wollaston ne tardèrent pas à mettre hors de doute la loi des proportions définies et à en préciser le caractère, en la rattachant à une autre loi, celle des *proportions multiples.* En vertu de cette dernière loi, si deux éléments s'unissent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux demeurant constant, les poids de l'autre qui concourent à former les divers composés sont des multiples simples les uns des autres. A ces deux lois, on joignit presque aussitôt celle des *équivalents chimiques,* d'après laquelle les rapports des poids suivant lesquels deux corps simples s'unissent entre eux sont les mêmes que les rapports suivant lesquels ils s'unissent à tous les autres corps.

Ces trois lois capitales complétèrent l'édifice chimique fondé trente ans auparavant sur la conservation du poids et de la nature des corps simples dans toutes les réactions. De la chimie minérale, leur application passa à la chimie orga-

nique ; elle donna aussitôt aux études analytiques une direction précise et une signification déterminée.

IV

Deux genres de recherches furent dès lors entrepris. D'une part, on poursuivit l'étude analytique des substances végétales et animales, et leur résolution complète en un certain nombre de types ou principes immédiats, définis par des propriétés physiques et chimiques invariables. D'autre part, un principe immédiat défini étant donné, on chercha par quels procédés on pouvait en déterminer la composition, l'équivalent, la formule et, par une suite nécessaire, la fonction chimique. Pour bien comprendre la marche de la science, il est nécessaire de remarquer que ce double problème n'avait, jusqu'au XIXe siècle, aucune signification précise. On ne pouvait évidemment songer à le poser, tant que l'on avait admis qu'un même principe immédiat variait dans la proportion de ses éléments et dans la nature de ses propriétés.

Parlons d'abord de la résolution des matières organiques en principes immédiats. C'est le point de départ de toutes les recherches ultérieures. En effet, « la base de la chimie « organique, » dit M. Chevreul, « est la définition précise « des espèces de principes immédiats qui constituent les « végétaux et les animaux (1). » « Toute étude des phéno- « mènes des êtres vivants, » dit encore le même auteur, « exige la définition précise des principes immédiats qui « constituent les tissus et les liquides, siéges des phéno- « mènes que l'on veut étudier. » Ce qui caractérise ce nouveau point de vue, introduit dans la science par M. Chevreul,

(1) CHEVREUL, *Considérations sur l'Analyse organique*, p. 1 ; Paris, 1824. — *Traité de Chimie anatomique* de MM. CH. ROBIN et VERDEIL, t I · 1853.

ce n'est point l'idée même des principes immédiats, en tant que matériaux préexistants des êtres formés par leur assemblage. Cette idée avait déjà cours dans la chimie organique. Mais l'objet fondamental, c'est la conception des principes immédiats, en tant que substances douées de propriétés physiques et chimiques définies, invariables. Voilà précisément ce qui autorise à envisager ces principes comme le terme extrême et la vraie base de l'analyse; voilà ce qui donne à leur étude un criterium exact, à savoir l'impossibilité de séparer d'un principe immédiat plusieurs matières sans le dénaturer. Tant que cette idée si simple, et cependant si cachée, n'a pas été comprise et acceptée dans la science, la marche de la chimie organique est demeurée privée de toute base précise, et toujours incertaine. Les dissolutions et les mélanges avaient été perpétuellement confondus avec les combinaisons véritables. Jamais on n'avait songé à soumettre les produits obtenus par une première analyse à un système régulier d'épreuves, pour constater s'ils étaient constitués par une matière unique, ou bien si une analyse nouvelle pouvait en extraire plusieurs matières distinctes, sans changer leur nature.

Un semblable système d'épreuves raisonnées fut appliqué, pour la première fois, dans les *Recherches sur les corps gras d'origine animale* (1). Il repose essentiellement sur la méthode des lavages successifs, laquelle fournit à la fois un procédé de séparation, généralement inoffensif, et un contrôle précis des résultats obtenus dans cette séparation. Par suite de ces recherches, l'étude des huiles, des beurres et des graisses fut ramenée à des bases certaines et prit une clarté inattendue. Il est facile de reconnaître, au premier coup d'œil, que ces substances sont extrêmement dissemblables quant à la solubilité, à l'odeur, à la consistance, etc.;

(1) Les Mémoires de M. CHEVREUL sur les corps gras, publiés dans les *Annales de Chimie* depuis l'année 1813, ont été réunis en un volume sous le titre indiqué dans le texte : Paris, 1823.

elles varient dans leurs propriétés par degrés successifs et, pour ainsi dire, continus. Elles sont pourtant formées par le mélange indéfini d'un petit nombre de principes définis, à savoir l'oléine, la margarine, la stéarine, la butyrine, la phocénine, etc. En se fondant sur les méthodes générales qui viennent d'être signalées, l'existence de ces divers principes fut établie, tantôt avec certitude et par une analyse complète, tantôt avec probabilité et par des inductions légitimes, fondées sur l'action graduelle des dissolvants.

Parmi ces résultats, il en est un qui mérite une attention toute particulière, et qui se rattache de la façon la plus directe aux études synthétiques. Il s'agit de la possibilité de représenter scientifiquement les variations indéfinies des propriétés des corps naturels soumis à l'analyse. De prime abord, on croirait que ces variations correspondent à l'existence d'un nombre également indéfini de principes immédiats : il n'en est rien cependant. Il suffit de concevoir que les corps naturels sont constitués par un petit nombre de principes immédiats, doués individuellement de propriétés définies, mais mélangés en proportion indéfinie. Une semblable conception simplifie singulièrement l'étude des matières végétales et animales et lui assigne un terme bien arrêté. De plus, elle permet de contrôler les résultats de l'analyse par une épreuve démonstrative. En effet on doit pouvoir reproduire les propriétés de la matière primitive par la synthèse, c'est-à-dire en mélangeant de nouveau les principes immédiats isolés par l'analyse. Voilà comment ont été vérifiés, par exemple, les résultats analytiques relatifs aux corps gras naturels, et l'épreuve est devenue surtout décisive, le jour où la synthèse des principes des corps gras eux-mêmes a permis de les obtenir dans un état de pureté et d'isolement absolu.

CHAPITRE II

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE. — ÉQUIVALENT.

I

Tandis que ces résultats fondamentaux fixaient les idées sur la marche de l'analyse et sur le but qu'elle devait se proposer d'atteindre dans son application aux substances végétales et animales, on assignait, par d'autres travaux, la composition élémentaire des principes immédiats eux-mêmes ; on apprenait à déterminer leur équivalent, et l'on établissait des relations précises entre les poids de leurs vapeurs. En joignant à ces trois ordres de résultats la découverte de l'isomérie, on aura passé en revue tous les faits propres à définir l'analyse immédiate des matières organiques.

Parlons d'abord de l'analyse élémentaire. La détermination pondérale de la proportion des éléments contenus dans les matières organiques, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, parut tout d'abord offrir des difficultés exceptionnelles. En effet, trois de ces éléments sont gazeux et toutes leurs combinaisons binaires sont également volatiles ou gazeuses : cette circonstance suffit pour

exclure toutes les méthodes analytiques usitées en chimie minérale. Cependant on est parvenu à effectuer l'analyse élémentaire des matières organiques à l'aide de méthodes simples et régulières, qui sont précisément celles dont nous nous servons aujourd'hui. Mais pour atteindre un semblable résultat, les chimistes les plus habiles ont dû y consacrer trente années d'efforts. Ce n'est point ici le lieu de retracer ces efforts successifs. Il suffira de dire que toutes les méthodes aboutissent à changer le carbone et l'hydrogène en composés binaires complétement oxydés, tels que l'eau et l'acide carbonique, et à recueillir l'azote, tantôt à l'état libre, tantôt sous forme d'ammoniaque.

Parmi les procédés d'analyse, les uns reposent sur les méthodes eudiométriques, imaginées par Volta au siècle dernier (1778) pour l'analyse du gaz des marais ; les autres sont fondés sur l'emploi des agents comburants, tels que le bioxyde de plomb (1), le chlorate de potasse (2), l'oxyde de cuivre (3), etc. En même temps on a eu recours à des appareils diversement disposés. Ainsi, Berzelius imagina de placer le mélange de matière organique et de substance comburante dans un long tube horizontal, destiné à rendre la combustion successive (1815) : nous avons conservé cette disposition. M. Liebig réussit à peser, dans l'appareil qui porte son nom, l'acide carbonique, jusque-là déterminé en volume (1831). Enfin MM. Will et Warrentrapp ont les premiers dosé sous forme d'ammoniaque l'azote des matières organiques (1842).

L'analyse élémentaire ne suffit point pour définir une substance au point de vue chimique ; il faut encore connaître son équivalent et sa formule. Les règles relatives à la détermination de l'équivalent sont les mêmes en chimie minérale et en chimie organique : elles consistent à combiner la subs-

(1) BERZELIUS.
(2) GAY-LUSSAC et THENARD.
(3) GAY-LUSSAC.

tance examinée avec un corps dont l'équivalent est connu, particulièrement avec un oxyde ou avec un acide, et à déterminer les proportions pondérales des éléments de la combinaison et le rapport de l'oxygène contenu dans ses deux composants. Ces règles ont été posées tout d'abord en chimie organique par Berzelius, comme la suite naturelle de ses recherches fondamentales sur l'équivalent des substances minérales (1). C'est ainsi qu'il a établi la formule de plusieurs acides organiques, par l'analyse de leur sel plombique, et par la détermination du rapport qui existe entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base; il a étendu la même méthode au sucre et aux matières neutres analogues. Enfin il a exprimé les résultats auxquels il était parvenu en chimie organique, à l'aide des mêmes formules atomiques qu'il avait inventées pour la représentation symbolique des composés minéraux : on sait que l'usage de ces formules est devenu universel.

II

A côté des méthodes fondées sur la détermination pondérale des équivalents organiques, et parallèlement, se développait une méthode toute différente, qui conduisait au même but, en s'appuyant sur un autre point de vue également capital. Cette méthode repose sur la loi de Gay-Lussac. D'après cette loi, découverte à l'époque qui nous occupe, les poids des corps simples et des corps composés, pris sous le même volume gazeux, sont proportionnels à leurs équivalents. D'où il suit que les rapports fondamentaux entre les poids des corps qui se combinent se retrouvent dans l'étude de leurs volumes gazeux : les relations équivalentes ainsi exprimées prennent une forme plus simple et plus saisissante. Dès 1815, Gay-Lussac appliquait sa loi à l'étude de la

(1) *Annales de Chimie*, t. XCII, p. 153; 1814; et t. XCIV, p. 5; 1815.

chimie organique. C'est ainsi qu'il put établir les relations qui existent entre l'alcool, l'éther et le gaz oléfiant, relations remarquables qui sont devenues l'une des bases de la théorie de l'alcool et des éthers (1). A l'aide des mêmes considérations, Gay-Lussac représenta également les relations multiples qui existent entre les composés cyaniques (2) et la décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique durant la fermentation (3). Ces rapprochements sont fondamentaux, car c'est la première fois que les transformations des composés organiques ont été représentées par un système régulier de relations équivalentes : nos équations actuelles n'expriment pas autre chose.

Grâce aux progrès incessants des méthodes par lesquelles on effectuait l'analyse élémentaire des substances organiques (4) et la détermination du poids de leurs vapeurs (5), on vit bientôt les résultats expérimentaux s'étendre et se multiplier presque à l'infini : ces études ont pris, surtout depuis 1830, une impulsion qui ne s'est point ralentie. Un nombre immense de principes immédiats nouveaux furent découverts, caractérisés et analysés dans un court espace de temps ; leurs formules, établies d'abord avec hésitation et non sans quelques erreurs, ont acquis peu à peu un caractère presque absolu de netteté et de certitude. L'analyse de ces principes et celle des corps qui peuvent en dériver, les discussions et les découvertes auxquelles cette analyse a donné lieu ont ouvert à la chimie organique des voies nouvelles. D'un côté, le caractère alcalin de certains principes immédiats, aussi bien que le caractère acide des acides gras, ont commencé à fixer les idées sur les relations qui existent entre les fonctions de certains composés organiques

(1) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 311 ; 1815.
(2) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 207 ; 1815.
(3) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 316 ; 1815.
(4) L'emploi de l'appareil de M. Liebig en particulier.
(5) Procédé de M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII, p. 342 ; 1826.

et celles des composés minéraux. D'un autre côté, l'analyse et l'étude des corps gras neutres, celle des éthers, des essences, des carbures d'hydrogène, des matières colorantes, des sucres, ont mis en évidence les caractères propres qui possèdent la plupart des composés organiques et les fonctions spéciales et sans analogue en chimie minérale qu'ils sont aptes à remplir. C'est là un champ immense, qui s'étend chaque jour, et dont aujourd'hui même nous sommes encore fort éloignés d'apercevoir les limites.

CHAPITRE III

ISOMÉRIE.

Avant d'aller plus loin dans l'exposition de ces nouveaux résultats, il est nécessaire de s'arrêter sur les phénomènes d'isomérie : ils jouent un rôle essentiel en chimie organique, au point de vue de l'analyse comme de la synthèse. En poursuivant l'étude analytique des principes immédiats, on reconnut, non sans étonnement, que la connaissance de la composition d'un principe et celle de son équivalent ne suffisent point pour le définir. Jusque-là on avait admis comme un axiome physique que l'identité de la composition implique l'identité des propriétés. Mais cette opinion fut renversée le jour où l'on découvrit des corps doués de la même composition et possédant cependant des propriétés différentes.

Le gaz de l'huile, découvert par Faraday en 1825, et le gaz oléfiant, c'est-à-dire deux gaz formés des mêmes éléments unis dans la même proportion, fournirent à cet égard un premier exemple tout à fait décisif. Néanmoins, le premier gaz étant deux fois aussi condensé que le second sous le même volume, l'anomalie parut moins surprenante. Mais de

nouveaux faits, plus difficiles à expliquer, ne tardèrent pas à être observés, soit en chimie minérale, soit en chimie organique. On découvrit en effet deux oxydes d'étain, doués de la même composition avec des propriétés différentes, plusieurs acides phosphoriques, doués d'une capacité de saturation distincte ; on reconnut également que l'acide fulminique, l'acide cyanique, et, bientôt après, l'acide cyanurique, possédaient la même composition et la même capacité de saturation. Des résultats aussi éloignés de ceux que l'on était accoutumé à observer ne pouvaient être acceptés sans contestation ; aussi les faits précédents donnèrent lieu à des controverses prolongées. Leur interprétation n'était point encore fixée, lorsque Berzelius reconnut d'une manière certaine que l'acide tartrique et l'acide racémique possèdent la même composition, le même équivalent, la même capacité de saturation. Ces deux acides fournissent deux séries de sels, qui se répondent deux à deux, et dont la composition est exactement la même.

Un fait aussi capital ne pouvait demeurer stérile entre les mains de Berzelius. Ce fut à cette occasion que le savant suédois formula l'ensemble des résultats connus à l'aide d'une même conception générale, exprimée par le mot d'*isomérie* (1831) (1) : les corps isomères sont ceux qui possèdent la même composition et le même équivalent. Bientôt Berzelius fut conduit à distinguer les corps *polymères*, qui possèdent la même composition, mais dont les équivalents sont multiples les uns des autres ; et les corps *métamères*, doués de la même composition, du même équivalent, mais susceptibles d'être formés par l'union de composés binaires tout différents (2).

Ces distinctions essentielles prirent une nouvelle force

(1) *Jahresbericht von Berzelius* (pour 1830), traduction allemande, p. 44. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVI, p. 136 ; 1831.

(2) *Jahresbericht von Berzelius* (pour 1831), traduction allemande, p. 63.

par l'étude comparée de l'essence de térébenthine, de l'essence de citron et de leurs isomères (1) ; par celle des éthers méthyliques, métamères avec les éthers viniques (2) ; par l'examen de l'amidon, du ligneux et de la dextrine (3) ; par les recherches sur les produits chlorés isomères, qui dérivent de l'éther chlorhydrique, d'une part, de la liqueur des Hollandais, d'autre part (4), etc. ; enfin par les travaux relatifs à la symétrie optique et cristalline des acides tartriques (5). Les études sur les glucoses isomériques, sur les saccharoses ou sucres isomères avec le sucre de canne (6), sur les principes isomériques avec la mannite, sur les alcools campholiques isomères, etc., ont encore étendu le domaine de l'isomérie.

Dans ces vingt dernières années surtout, les recherches synthétiques ont multiplié et multiplient de jour en jour les cas particuliers, aussi bien que les classes générales de corps isomères : comme le prouvent les découvertes relatives aux alcalis artificiels métamères (7), devenus l'origine de si brillantes applications pour la formation des matières colorantes ; aux carbures métamères et à leurs dérivés (8) ; aux

(1) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. I, p. 237 ; 1832. — SOUBEIRAN et CAPITAINE, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXVI, p. 1 et 64 ; 1840. — DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37, 1840. — BERTHELOT, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223 ; 1853 ; t. XXXIX, p. 5 ; t. XL, p. 5 ; 1854. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Chap. III du Livre IV. — *Leçon sur l'Isomérie*, professée devant la Société Chimique de Paris en 1863, pages 233 à 253.

(2) DUMAS et PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, p. LVIII, p. 5, 1835.

(3) BIOT et PERSOZ, cités plus loin.

(4) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 353 ; 1839.

(5) PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 442 ; 1848 ; et volumes suivants.

(6) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 254. — BERTHELOT, Mélitose, *Ann. de Ch. et de Physique*, 3e série, t. XLVI ; p. 66 ; 1856 ; — Tréhalose, *même recueil*, t. LV, p. 272. — Mélézitose, *même Recueil*, t. LV, p. 282 ; 1859.

(7) HOFMANN, *Quarterly Journal of the Chemical Society* ; 1859.

(8) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV,

dérivés métamériques d'un même carbure complexe, tel que le toluène ou méthylbenzine, suivant que la dérivation a lieu aux dépens de tel ou tel de ses générateurs (1), c'est-à-dire aux dépens du résidu benzénique ou du résidu méthylique. Citons encore : la formation synthétique des acides organiques par la réunion de deux systèmes générateurs distincts (2), la formation des alcools primaires, secondaires et tertiaires, parallèle à celle des alcalis ammoniacaux (3), etc., etc. Toutes ces formations rentrent à première vue et sans équivoque possible dans la notion générale de la métamérie. L'explication en est la même que celle de la formation des dérivés chlorés d'un éther composé, tel que l'éther acétique : une même substitution étant opérée tantôt dans le résidu acétique, tantôt dans le résidu alcoolique; ce qui engendre deux composés isomériques (4).

Mais la théorie des corps isomères va plus loin encore et la science a pris sur ce point de nouveaux développements.

II

En effet nous distinguons aujourd'hui (5) : l'*isomérie chimique*, caractérisée par la diversité permanente des corps isomères dans leurs combinaisons ou réactions chimiques;

p. 275, 1855, et surtout TOLLENS et FITTIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 303; 1864.

(1) KÉKULÉ, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 164; 1866.

(2) FRANKLAND et DUPPA, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 853, 1865. — *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 133, 1865. — *Proceedings of the Royal Society*, t. XV, p. 82, 1866, etc.

(3) KOLBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXXII, p. 102; 1864. — BOUTLEROW, *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. II, p. 107; 1864.

(4) Voir *Chimie organique fondée par la synthèse*, t. II, p. 664 à 669, 671, 672, 680.

(5) Voir ma *Leçon sur l'Isomérie*, professée devant la Société Chimique de Paris, en 1863; chez Hachette.

et l'*isomérie physique*, laquelle s'évanouit dès que les deux corps isomères traversent une combinaison.

L'isomérie chimique, qui est la plus importante, a été définie et distribuée en cinq classes, savoir : la composition équivalente, la polymérie, la métamérie, la kénomérie et l'isomérie proprement dite.

1° Les *Compositions équivalentes*, c'est-à-dire les isoméries accidentelles, comprennent les cas où les corps isomères n'offrent entre eux aucune relation générale;

2° La *Polymérie* est l'isomérie des corps formés par la réunion de plusieurs molécules identiques en une seule.

Cette définition implique non-seulement un fait, mais une théorie (1); car elle ramène la polymérie à être un cas particulier de la combinaison chimique. Il résulte de cette théorie que les composés complets, saturés, tels que le formène, ne sont pas susceptibles de polymérie; mais ceux-là seulement, qui peuvent se combiner par voie d'addition avec l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, etc. : tels sont l'acétylène, l'éthylène et les carbures de leur série, les aldéhydes, etc., et généralement les composés incomplets, non saturés.

En tant que combinaison chimique, la production de la polymérie est accompagnée par un dégagement de chaleur, avec une élévation du point d'ébullition, un accroissement de la densité à l'état liquide, etc.; tous effets corrélatifs avec la condensation moléculaire. Au contraire, la chaleur spécifique demeure sensiblement constante, précisément comme la chaleur spécifique des deux composants d'une combinaison quelconque.

De là résulte une distinction absolue (2) entre les carbures et radicaux composés diversement condensés, et les radicaux simples ou éléments chimiques proprement dits, dont la chaleur spécifique varie au contraire en raison inverse

(1) BERTHELOT, *Leçon sur l'Isomérie*, p. 19.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1352 et 1399; 1873.

de leur poids atomique : cette circonstance ne permet pas d'assimiler nos corps simples actuels à des corps polymères proprement dits, c'est-à-dire de les envisager comme formés de la même façon et suivant les mêmes lois, par la condensation d'une matière fondamentale.

3° La *Métamérie* est l'isomérie des corps formés par addition ou substitution, en vertu d'arrangements différents de plusieurs générateurs; lesquels peuvent être d'ailleurs soit les mêmes, soit distincts, pour les divers corps métamères comparés entre eux.

Cette définition générale comprend les résultats cités plus haut (page 58), lesquels se rapportent tous à la formation de composés métamères, engendrés : soit par la réaction de corps différents, modifiés semblablement ou diversement (*métamérie par compensation*, telle que celle des éthers méthylacétique et éthylformique); soit par la réaction des mêmes corps modifiés semblablement, mais dans un ordre différent (*métamérie par ordre relatif*, telle que celle des alcools primaires, secondaires et tertiaires).

Entre les composés des mêmes générateurs, les uns (*composés secondaires*) sont faciles à dédoubler, spécialement par hydratation et reproduisent leurs générateurs dans la plupart des réactions : tel est l'éther propylformique. Tandis que les autres, c'est-à-dire les *composés unitaires*, tels que l'acide butyrique, ne se dédoublent pas par hydratation et fournissent en général des dérivés uniques, renfermant la même proportion de carbone. Les composés unitaires sont ceux dont la formation a dégagé le plus de chaleur et a été accompagnée par le plus fort accroissement de densité et de point d'ébullition (1). Cette distinction est capitale dans les études synthétiques.

C'est à la métamérie par ordre relatif que se rattachent l'isomérie entre les acétones et les aldéhydes (2); ainsi que

(1) *Leçon sur l'Isomérie*, p. 99.
(2) *V. le présent ouvrage.*

les découvertes ingénieuses de M. Kékulé (1) sur les isoméries de la série aromatique, dues à la place relative des six atomes d'hydrogène substitués dans la benzine, ces six atomes d'hydrogène étant supposés distribués sur les sommets d'un hexagone. Cette théorie comprend aussi les isoméries des carbures méthylbenzéniques, suivant que la substitution s'opère aux dépens de la benzine, ou aux dépens du carbure ou autre corps composé qui lui est réuni (*chaîne latérale* de Kékulé).

4° *Kénomérie* (2). Deux composés distincts peuvent perdre des groupes différents d'éléments, par l'effet de certaines transformations, de façon à être ramenés à une composition identique. La même chose peut arriver lorsque deux composés isomériques perdent les mêmes éléments. En un mot, les dérivés retiennent souvent quelque chose de la structure des composés générateurs, envisagés comme types fondamentaux; il semble que les édifices primitifs subsistent, mais avec des parties vides différentes, et souvent inégales.

La plupart des faits relatifs à l'isomérie dans les corps simples, c'est-à-dire à ce que Berzélius désignait sous le nom d'*allotropie*, paraissent s'expliquer par cet ordre de considérations. Tel est encore le cas du camphène, dérivé d'un monochlorhydrate de térébenthène, comparé au terpilène, qui dérive d'un bichlorhydrate du même carbure générateur : le type du composé, une fois constitué dans l'acte de la combinaison chlorhydrique, subsiste dans le carbure nouveau que l'on obtient, en séparant ensuite l'acide chlorhydrique (3).

Tout composé incomplet peut ainsi affecter plusieurs états kénomériques distincts, correspondant à des capacités de saturations différentes, par suite d'une sorte de contrac-

(1) *Ann. de Ch. et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 177; 1866.
(2) *Leçon sur l'Isomérie*, etc., p. 113.
(3) *Théorie de la série camphénique*, *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XI, p. 193 et p. 361; 1869.

tion inégale éprouvée par le système moléculaire générateur.

5° *Isomérie proprement dite* (1). Elle se définit par la diversité dans l'arrangement intérieur de la molécule, prise dans son ensemble, plutôt que par la diversité dans la nature ou l'ordre relatif des générateurs. Cette diversité dans l'arrangement géométrique de l'édifice moléculaire peut être conçue de bien des manières :

Soit à la façon de deux solides analogues, deux octaèdres par exemple, aux sommets desquels les mêmes atomes générateurs se trouveraient distribués, sans que les octaèdres fussent semblables l'un à l'autre ;

Soit à la façon de deux solides semblables, dont les atomes constituants seraient orientés différemment; comme dans une pile de briques à laquelle on imprimerait une certaine torsion.

On doit encore faire intervenir la notion des mouvements vibratoires et rotatoires des atomes : certains peuvent vibrer d'ensemble dans le même plan que les atomes fondamentaux du système ; ou bien, dans un autre plan incliné symétriquement à droite ou à gauche des atomes fondamentaux : tel paraît être le cas des isoméries symétriques qui se traduisent par les pouvoirs rotatoires, celle par exemple des acides tartriques droit, gauche et inactif.

On conçoit également qu'il puisse exister une multitude de corps isomères, de structure atomique pareille, mais différant par l'orientation inégale et dissymétrique des mouvements vibratoires de leurs atomes : ce qui paraît être le cas des camphènes isomères actifs et inactifs sur la lumière polarisée.

L'isomérie proprement dite joue un grand rôle en chimie organique : les exemples les plus propres peut-être à en

(1) *Leçon sur l'Isomérie*, p. 125. — Voir aussi *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 338 ; 1875.

établir clairement la réalité sont tirés de l'existence des corps doués du pouvoir rotatoire. Pendant longtemps l'existence même de ces composés a paru caractéristique des êtres organisés et leur formation refusée à la synthèse. Mais cette dernière barrière vient d'être franchie : M. Jungfleisch a formé expérimentalement de toutes pièces (on veut dire depuis le gaz oléfiant, qui dérive immédiatement de l'acétylène) les acides tartriques droit et gauche, qui sont les types les plus accomplis des corps doués du pouvoir rotatoire (1).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 286 ; 1873.

CHAPITRE IV

ANALYSE PAR DÉCOMPOSITION GRADUELLE.

I

L'ensemble des résultats généraux sur la composition élémentaire et l'équivalent des composés organiques a été acquis à la science dans l'intervalle renfermé depuis le commencement du XIXe siècle jusque vers 1830. Ces résultats suffisent pour fixer la conception analytique des matériaux des êtres vivants. En effet, à l'aide des méthodes déduites de ces premières découvertes, on peut isoler, définir les principes immédiats, et exécuter l'analyse d'une substance organique complexe, quelle qu'en soit l'origine. Ce n'est pas que toutes les matières organiques aient été encore définies par des analyses exactes. Loin de là, un très-grand nombre de produits végétaux et animaux sont à peu près inconnus. Mais l'état d'imperfection où cette analyse se trouve encore sur la plupart des points ne paraît point tenir à quelque vice radical dans les idées générales, mais simplement à l'extrême complication des matières naturelles, à l'imperfection de nos connaissances et au court espace de temps qui s'est écoulé depuis que le problème analytique a été conçu dans toute sa netteté.

Cependant ce n'est point là la principale origine de l'état prolongé d'imperfection de la chimie organique. Alors même que l'analyse immédiate aurait reconnu et déterminé tous les principes naturels, la science serait encore fort éloignée d'avoir atteint le but qu'elle se propose. Pour pénétrer plus avant, elle a dû recourir à des méthodes d'une autre espèce. En effet, si les idées générales qui viennent d'être développées suffisent dans l'étude analytique des principes immédiats naturels, elles sont au contraire radicalement impuissantes, toutes les fois qu'il s'agit de procéder par synthèse et de former les matières organiques au moyen des éléments ; car elles ne fournissent presque aucun renseignement sur la nature des forces qui tiennent unis les éléments des principes organiques, ni sur les moyens par lesquels on pourra reconstituer ces principes. En chimie minérale, cette difficulté n'avait guère été aperçue, si ce n'est dans la reproduction artificielle d'un certain nombre de minéraux naturels. En général elle y est à peine sensible, parce que les éléments minéraux ne sont susceptibles que d'un petit nombre de combinaisons, généralement très-stables et dès lors faciles à reproduire. En chimie organique, au contraire, les éléments sont peu nombreux, leurs composés sont très-multipliés, et la stabilité de ces composés est comprise dans des limites très-étroites de température et d'intensité des actions chimiques. Aussi la connaissance de la composition des principes organiques et même celle de leur formule sont tout à fait insuffisantes pour fournir les renseignements nécessaires, chaque fois qu'il s'agit d'opérer la formation artificielle de ces principes. On ne saurait guère y réussir en appliquant directement aux matières organiques les forces que les chimistes sont accoutumés à employer sans réserve en chimie minérale.

Pour venir à bout de cette difficulté, on a dû se conformer au procédé généralement suivi dans les sciences expérimentales, c'est-à-dire soumettre à une analyse plus développée

et plus approfondie un problème trop compliqué pour être abordé du premier coup et sans intermédiaires. En un mot, on a établi une succession ménagée dans l'étude des phénomènes de décomposition. Au lieu de détruire d'un seul coup les substances organiques, et de les ramener tout d'abord aux corps élémentaires, on opère cette réduction d'une manière graduelle, en transformant ces substances en composés plus simples, et l'on descend ainsi par degrés, des principes complexes et mobiles formés sous l'influence de la vie, à des principes artificiels plus simples et plus stables; ces derniers deviennent à leur tour l'objet d'une nouvelle analyse semblable à la première, et fournissent des principes plus simples et plus stables; et l'on poursuit, jusqu'à ce qu'on arrive aux corps élémentaires. On a vu, par exemple, comment le ligneux et l'amidon pouvaient être ramenés graduellement à l'état de sucre, puis d'alcool, puis de gaz oléfiant, enfin parvenir à l'état final d'acide carbonique, d'eau, de carbone et d'hydrogène. Le terme extrême de la destruction de toute matière organique se trouve ainsi atteint; mais il ne l'a été que par une gradation de décompositions savamment ménagées. C'est l'étude de cette suite de décompositions qui constitue une analyse nouvelle, plus délicate, plus approfondie, plus voisine de la constitution réelle des principes immédiats naturels que ne peut l'être la simple analyse élémentaire.

En poursuivant ainsi l'analyse de chaque principe immédiat envisagé isolément, les chimistes ont été conduits à des résultats d'un ordre plus étendu. En effet, la comparaison de tous les résultats obtenus dans les analyses particulières a révélé les lois générales de l'action des agents et des forces chimiques sur les principes organiques. Ce sont là des lois d'autant plus intéressantes, qu'elles résultent de l'étude de substances plus mobiles et plus altérables. Aussi leur application aux principes organiques a-t-elle conduit la science à des notions toutes nouvelles, principalement en ce qui

touche la manifestation des affinités et la nature diverse des fonctions chimiques que ces mêmes principes peuvent remplir. Destinés à se trouver associés au sein des êtres vivants, et à concourir aux changements qui s'opèrent dans ces êtres, les principes organiques sont privés en général des affinités subites et puissantes des composés minéraux. Cependant leur mobilité est telle, qu'ils peuvent se prêter aisément aux métamorphoses les plus délicates et les plus variées. En raison de ce double caractère, les principes organiques offrent dans leurs propriétés quelque chose de spécifique qui les fait reconnaître à l'instant. Leurs affinités sont, pour ainsi dire, latentes, dissimulées ; elles ne se manifestent que sous l'influence du temps, dans des conditions spéciales de milieu et de température, et le plus souvent avec fixation, ou séparation des éléments de l'eau, c'est-à-dire d'un composé aussi peu actif en apparence que la plupart des substances organiques elles-mêmes.

En résumé, les recherches analytiques, fondées sur la décomposition successive des principes organiques, peuvent être ramenées aux catégories suivantes :

1° étude des transformations successives qu'éprouve un principe isolé, lorsqu'il est soumis à l'action des diverses forces et agents chimiques ;

2° détermination des lois qui président à ces transformations.

II

ANALYSE D'UN PRINCIPE ISOLÉ.

L'étude de la décomposition des matières organiques, poursuivie dans le but d'établir leur nature, ou, comme on dit aujourd'hui, leur constitution, n'est point un problème nouveau et récemment introduit dans la science. Les chimistes des siècles derniers, alors qu'ils tentaient d'effectuer

l'analyse des matières végétales et animales par la distillation, ne se proposaient point un objet différent. Mais, dans leurs recherches, tous les genres d'analyses étaient confondus sous une même conception vague et incertaine. Privés de la notion précise des principes immédiats définis, ils confondaient l'analyse des matériaux organisés, opérée par voie de destruction, avec l'analyse opérée par simple séparation. Cependant leurs travaux ne sont pas sans embrasser quelque réalité : dans les relations qu'ils s'efforcent d'établir entre les produits de décomposition des principes définis qu'ils connaissaient alors, et ces principes eux-mêmes, on peut déjà retrouver certaines traces de nos opinions actuelles. Sans doute, lorsque les chimistes du XVIIIe siècle admettent dans le sucre, dans le tartre, dans les corps gras (1), la préexistence des matières qu'on en retire par l'action du feu, ou même par celle de l'acide nitrique, la conclusion immédiate qu'ils tirent de leurs expériences est erronée ; mais ils ont pourtant entrevu les liens nécessaires et caractéristiques qui existent entre un principe défini et les produits de sa décomposition.

Les découvertes de la chimie pneumatique ont fourni à ce genre d'analyse des instruments nouveaux dont on trouve la première application dans les relations établies par Lavoisier entre le sucre, d'une part, et, d'autre part, l'alcool et l'acide carbonique, qui résultent de la fermentation du sucre (2). Mais cette application est encore bien imparfaite. Pour aller plus loin, pour reconnaître avec précision la marche et la méthode des recherches analytiques dont il s'agit, il était nécessaire de posséder des notions mieux déterminées relativement aux principes immédiats.

C'est dans les travaux où ces notions sont établies d'une manière complète, que l'on trouve le premier modèle exact

(1) *Encyclopédie méthodique, Chimie,* t. I, p. 269, 277, 286, 294, 315 et suiv.; Paris ; 1786.

(2) LAVOISIER, *Traité de Chimie,* t. I, p. 139, 148, 2e édition ; 1793.

de l'étude analytique d'une matière organique poursuivie par l'examen des décompositions successives. En effet, après avoir examiné et défini les principes immédiats naturels des corps gras d'origine animale, M. Chevreul les soumet à l'action des agents et des forces chimiques : alcalis, acides, agents d'oxydation, chaleur, influence du contact de l'air et des matières animales azotées, etc. Comparant l'effet de ces actions diverses exercées sur un même principe et les décompositions que le principe éprouve, il en déduit certaines conséquences générales relatives à la nature même des corps gras neutres ; il tire ces conséquences d'un fait qui se retrouve dans presque toutes leurs métamorphoses, à savoir que les corps gras neutres sont résolubles, sous les influences les plus diverses, en deux principes distincts : un acide gras, d'espèce variable, d'une part, et, d'autre part, un principe constant, la glycérine. Ce sont les liens analytiques précis, ainsi établis entre les principes gras naturels et les produits de leur décomposition graduelle, qui ont conduit, dans ces dernières années, à en réaliser la synthèse au moyen des produits mêmes de leur décomposition.

Bientôt parurent d'autres travaux de moins longue haleine, mais fondés également sur l'examen des produits fournis par la décomposition graduelle des principes organiques. Tels sont, par exemple, l'étude comparée de l'acide oxalique et des produits de sa distillation (1) ; les travaux nombreux, mais moins complets, de Braconnot sur diverses substances organiques ; les recherches sur les éthers, dont il sera question plus loin, etc. C'est surtout dans les expériences exécutées pendant les vingt-cinq dernières années, que l'on trouve de nouveaux exemples d'une longue suite de recherches systématiques, relatives à l'analyse d'un principe naturel étudié par la voie des décompositions successives. Le détail de ces recherches comprendrait un nombre im-

(1) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, 2e série, t. XLVI, p. 218 ; 1831.

mense de travaux et de découvertes modernes. Sans nous y arrêter longuement, il suffira d'énumérer les suivantes comme les modèles les plus féconds.

Telles sont les expériences de MM. Liebig et Wöhler sur les transformations successives de l'acide urique, l'un des principes immédiats les plus importants de l'économie humaine (1); celle des mêmes savants sur l'amygdaline, principe naturel contenu dans les amandes amères et dont la décomposition fournit l'essence du même nom (2); celles de M. Liebig sur la créatine; les Mémoires de M. Piria sur la salicine, lesquels ont établi la nature de cette substance, manifesté ses rapports avec l'essence de reine des prés et réduit l'ensemble de ses métamorphoses à une relation analytique unique et générale (3); les observations de MM. Biot (4) et Persoz sur les changements successifs de la fécule ; celles de M. Dubrunfaut sur le sucre de canne (5); les travaux de M. Fremy sur les matières grasses du cerveau (6); ceux de M. Erdmann sur les transformations des matières colorantes; l'examen des acides de la bile, par Demarçay (7) et par M. Strecker (8); les études analytiques de M. Dessaignes sur l'oxydation des acides tartrique et malique (9) ; les découvertes de M. Wertheim sur l'essence de moutarde, dont les résultats analytiques se trouvent aujourd'hui complétement confirmés par les épreuves synthétiques (10).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 225; 1838.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIV, p. 185 ; 1837.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIV, p. 257 ; 1845. *Voir* aussi les travaux antérieurs de Robiquet.

(4) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 437 ; 1835.

(5) *Voir Chimie organique fondée sur la Synthèse*, t. II, p. 258.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 474 ; 1841.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 177; 1838.

(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie ;* 1847-1849.

(9) *Comptes rendus ;* 1854-1858.

(10) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 205 et 310, 1844 ; t. LV, p. 297 et 303 ; 1845.

Citons encore parmi les travaux plus modernes :

Les expériences de M. Berthelot sur le mélitose, et sur les autres sucres isomères du sucre de canne (1) ; les études de MM. Pelouze et Cahours sur les huiles de pétrole (2) ; celle de M. Lossen sur la cocaïne, alcali caractéristique du coca (3) et sur l'atropine (4) ; les longues recherches de M. Baeyer sur l'acide urique et ses dérivés (5), ainsi que sur l'acide mellitique (6) ; celles de M. Strecker sur la lécithine, l'un des principes immédiats du cerveau (7) ; les découvertes de MM. Fittig et Remsen sur le pipérin (8) ; celles de MM. Baeyer et Knop sur l'indol et les autres dérivés de l'indigo (9) ; les recherches de M. Hofmann sur les essences de *cochlearia officinalis*, de *tropœolum majus* (capucine), et de cresson de fontaine (10) ; les travaux de MM. Tiemann et Haarmann sur le principe odorant de la vanille (11) ; enfin les recherches capitales, et qui se poursuivent encore, de M. Schutzenberger, sur les dédoublements de l'albumine (12).

III

LOIS GÉNÉRALES DES RÉACTIONS ANALYTIQUES.

Au lieu d'envisager les phénomènes relatifs à un principe immédiat déterminé et de poursuivre isolément l'étude des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 66 ; 1856.
(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 505 ; 1863.
(3) *Annalen der Chemie und Pharm.*, CXXXIII, p. 351 ; 1864.
(4) *Même Recueil*, CXXXVIII, p. 230 ; 1866.
(5) *Même Recueil*, t. CXVIII, p. 178 ; CXIX, 127 ; 1861. — CXXVII, 1 et 199. — CXXX, 129 et CXXXI, 291 ; 1864.
(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 98 ; 1871.
(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 77 ; 1868.
(8) *Même Recueil*, t. CLIX, p. 129 ; 1871, t. CLXVIII, p. 93 ; 1873.
(9) *Même Recueil*, CXL, p. 1. — Id. supplément, t. VII, p. 56 ; 1869.
(10) *Berichte der Chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. VII, p. 513 ; 1874.
(11) *Berichte der Chem. Gesellschaft zu Berlin*, t. VII, p. 608 ; 1874.
(12) *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 161, et t. XXIV, p. 2 ; 1875.

transformations analytiques successives qu'il peut éprouver, on peut se placer à un point de vue plus étendu et chercher quels rapports généraux existent entre une série de principes immédiats et les produits de la décomposition de ces principes par tel ou tel agent déterminé. On établit ainsi les lois mêmes des réactions. Ce nouveau point de vue, plus vaste et plus fécond que le précédent, résulte précisément des mêmes travaux analytiques. C'est en généralisant par la pensée et par l'expérience les décompositions individuelles que l'on est conduit à formuler les lois dont il s'agit. Elles comprennent plusieurs ordres de phénomènes distincts, qui se rangent sous les chefs suivants : 1° actions exercées par la chaleur et par l'électricité ; 2° actions de contact et fermentations ; 3° oxydations ; 4° substitutions.

1° *Chaleur.*

Les résultats les plus nets et les mieux définis relativement à l'action de la chaleur, qui aient été obtenus d'abord, l'ont été sur les acides organiques. Pendant longtemps la décomposition de ces acides par la chaleur était demeurée obscure. On se bornait à établir que, sous l'influence de la chaleur, les éléments se groupent en composés plus simples et plus stables, tels que l'eau, l'hydrogène, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le carbone même, les carbures d'hydrogène et diverses substances empyreumatiques, à peu près inconnues. Tel était l'état de la science, il y a trente ans, lorsque deux groupes d'expériences sont venus jeter sur ces décompositions une lumière inattendue : les unes sont relatives aux acides peu oxygénés, les autres aux acides très-oxygénés. Elles établissent une relation simple et directe entre chaque acide et les produits de sa destruction. D'autres faits, observés depuis, conduisent à des conclusions plus générales encore, quoique moins précises. Énonçons successivement ces divers résultats.

1° Étant donné un acide peu oxygéné, si on le soumet à l'action de la chaleur, après l'avoir uni avec une base puissante, il se scinde d'ordinaire sous cette influence en deux produits nettement définis : d'une part, un composé binaire simple et stable, l'acide carbonique, lequel demeure combiné avec la base qui en a déterminé la formation ; d'autre part, un produit complémentaire, neutre et volatil : tantôt un carbure d'hydrogène, tantôt un principe oxygéné.

C'est l'étude de l'acide acétique et de l'acide benzoïque qui a conduit à ces relations fondamentales. On a reconnu d'abord que l'acide acétique, décomposé par la chaleur en présence d'une base puissante, se résout en acide carbonique, en eau et en *acétone*, principe volatil oxygéné (1). Plus tard, on découvrit une métamorphose encore plus simple, celle du même acide acétique en acide carbonique et en hydrogène protocarboné (2).

La dernière découverte pouvait être pressentie, d'après les faits révélés depuis plusieurs années par l'étude de l'acide benzoïque. En effet, cet acide, distillé en présence d'une base, se sépare en acide carbonique et en benzine : les volumes de la benzine et de l'acide carbonique ainsi formés, pris à l'état gazeux, sont égaux et leur somme est double du volume gazeux de l'acide benzoïque (3).

Les relations ainsi reconnues sont extrêmement générales et s'appliquent à un très-grand nombre de cas analogues. Observons d'ailleurs qu'elles expriment surtout, suivant une remarque assez fine de Berzelius, le rapport équivalent entre les corps pyrogénés et le principe organique dont ils dérivent. Mais leur signification n'est point destinée à représenter le phénomène pondéral de la décomposition, attendu

(1) LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIX, p. 199. — DUMAS, même Recueil, même volume, p. 210 ; 1832.

(2) PERSOZ, *Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire*, p. 527 ; 1839.

(3) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 46 ; 1833.

qu'il se forme en même temps divers produits secondaires.

2° Les acides très-oxygénés, soumis à l'action analytique de la chaleur, donnent lieu à des corps pyrogénés, produits par voie d'analyse, et dont la relation vis-à-vis des acides générateurs est du même ordre que celle qui vient d'être exposée. En effet, les acides suroxygénés se dédoublent sous l'influence de la chaleur, avec formation de composés binaires simples et stables, tels que l'eau et l'acide carbonique d'une part, et corrélativement, avec production d'acides pyrogénés volatils, plus simples, moins oxygénés que les acides générateurs. Ce dédoublement, pour être net, doit s'opérer sur les acides eux-mêmes, pris à l'état libre, et non sur leurs sels ; il peut être effectué avec précision, si l'on ménage convenablement les conditions de l'expérience. Ainsi, par exemple, l'acide malique se résout en eau et acide maléique ; l'acide gallique, en acide carbonique et acide pyrogallique ; l'acide citrique, en eau et en acide aconitique, puis ce dernier, en acide carbonique et en acide citraconique, etc. Telles sont les lois de la *distillation blanche* des acides très-oxygénés : elles ont été établies par M. Pelouze en 1834 (1).

Ces diverses lois étant admises, on voit de suite quel intérêt présentent les relations analytiques définies qui existent entre un principe immédiat et les corps qu'il fournit sous l'influence de la chaleur, et comment des derniers corps on peut, jusqu'à un certain point, remonter par voie d'induction, jusqu'à la connaissance exacte de la constitution des principes immédiats naturels qui leur ont donné naissance.

3° Dans ce qui précède nous avons surtout insisté sur la découverte d'une relation simple, et facile à définir par une formule précise, entre le principe soumis à l'action de la chaleur et les produits de sa destruction. Mais ce n'est pas

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 306 ; 1834.

la seule relation intéressante que l'on ait observée en traitant par le feu les matières organiques. En effet, en étudiant avec attention ce genre de réactions, on a reconnu qu'il existe entre les principes immédiats et les produits de leur décomposition certains rapports généraux d'un autre ordre, plus vagues à la vérité, mais pourtant d'une grande importance par leur généralité même. C'est dans l'étude des acides gras que ces rapports nouveaux ont été d'abord observés. Les acides gras, décomposés par la chaleur en présence d'une base, se comportent tout autrement que l'acide acétique et que l'acide benzoïque : ils n'éprouvent point un dédoublement simple et nettement défini. Tandis que leur oxygène demeure uni à une portion du carbone, sous forme d'acide carbonique, l'hydrogène et le reste du carbone se dégagent, en formant une multitude de composés divers ; c'est entre les plus importants de ces composés qu'existe la relation dont il s'agit. En effet, on rencontre parmi eux une série de carbures d'hydrogène, analogues les uns aux autres et doués d'une composition remarquable. Ils sont tous formés par les mêmes éléments, unis dans la même proportion, c'est-à-dire à équivalents égaux ; ce qui établit entre ces corps la principale différence, c'est qu'ils sont diversement condensés (1). Tous possèdent des propriétés chimiques et physiques, tantôt analogues, tantôt variables de l'un à l'autre, mais qui changent conformément à une gradation semblable à celle de leurs équivalents. Voilà donc une loi commune de composition, digne d'un grand intérêt ; il est évident qu'elle établit un lien analytique défini, plus général que les précédents, et cependant très-net, entre les acides gras et leurs dérivés pyrogénés. Ce qui en augmente l'importance,

(1) *Voir* sur ce point : FARADAY, *Philos. Transact.*, p. 452 ; 1825. — FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 139 ; 1837. — CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 142 ; 142 ; 1850. — HOFMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 161 ; 1851.

Voir aussi BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 69 ; 1858.

c'est que cette loi ne représente pas un fait isolé dans l'étude des matières organiques. En effet, on a observé l'existence d'un lien analogue entre les résines, les essences, la houille, le bois même, et leurs dérivés pyrogénés. Tous ces corps, décomposés sous l'influence d'une température rouge, fournissent une nouvelle série de carbures d'hydrogène, savoir : la benzine, le toluène, le cymène, etc. Or, dans l'étude de ces nouveaux carbures, on a reconnu que les propriétés et les formules varient également d'une manière régulière : les formules s'accroissent, à partir de la benzine, par des additions successives de carbone et d'hydrogène à équivalents égaux (1).

Les travaux de M. Berthelot ont donné depuis l'explication théorique et expérimentale de la formation simultanée des carbures homologues (2), par l'action de la chaleur; en même temps, ils ont établi que l'on pouvait tirer des réactions pyrogénées des méthodes de synthèse aussi simples que générales.

C'est là en effet une remarque essentielle dans l'histoire de la science. Jusqu'au temps des recherches synthétiques, on avait regardé les carbures pyrogénés analogues au gaz oléfiant et à la benzine, et fournis, soit par les acides gras, soit par les essences et par les résines, comme toujours plus simples et moins condensés que les principes générateurs; tandis que la loi génératrice qui leur donne naissance, détermine en même temps la formation de la série toute entière, y compris les carbures plus condensés que leurs générateurs. On reviendra sur ce point de vue.

(1) PELLETIER et WALTER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 269 ; 1838. — DEVILLE, même Recueil, 3e série, t. III, p. 168 ; 1841. — MANSFIELD, Researches on Coal tar, *Quarterly Journal of the Chem. Soc.*, t. I, p. 267 ; 1849. — CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 319 ; 1850.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 145 et 122; 1867.

2° *Électricité.*

La décomposition des principes organiques au moyen de l'électricité n'a fourni jusqu'ici que des résultats moins nombreux que ceux qui résultent de l'action de la chaleur. Les plus importants sont relatifs à la métamorphose de certains corps chlorés en corps hydrogénés, sous l'influence électrolytique, et à la décomposition par le courant voltaïque des sels formés par l'acide acétique et par les acides volatils analogues (1). Cette dernière décomposition est fort intéressante; car elle donne naissance à une nouvelle série de carbures d'hydrogène, dont la formule est liée par une relation très-régulière avec celle des acides décomposés.

Les actions exercées par l'électricité voltaïque se résument d'ailleurs dans une relation très-simple : au pôle négatif, l'hydrogène naissant exerce des actions réductrices; tandis que l'oxygène va oxyder les corps situés autour du pôle positif. Les carbures formés dans l'électrolyse de l'acide acétique, par exemple, ne sont autre chose que les produits secondaires d'un dédoublement provoqué par l'oxydation : la nature et la proportion de ces produits varie, suivant l'intensité plus ou moins grande que l'on peut communiquer à l'action oxydante, en modifiant les conditions de l'expérience (2).

3° *Actions de contact.*

En dehors des phénomènes déterminés par le jeu direct des affinités, il existe toute une catégorie de transformations chimiques spéciales, provoquées par le contact de certaines substances, qui ne se retrouvent point dans l'équation pon-

(1) Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 153; 1845; et t. LXIX, p. 279; 1849.
(2) Kolbe, *Loco citato.* — Bourgoin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV. p. 157; 1868.

dérale de la transformation finale, et qui semblent ne pas entrer pour leur propre compte dans le cercle des métamorphoses. Ce sont les phénomènes de contact et les fermentations. L'analogie de cet ordre de faits avec les changements chimiques qui se produisent dans l'économie vivante leur donne un intérêt tout particulier. Ils trouvent ici leur place d'une manière d'autant plus naturelle, qu'ils concourent à augmenter le nombre des relations analytiques entre un produit et ses dérivés. On se bornera à rappeler brièvement les découvertes les plus importantes qui y sont relatives, particulièrement dans les études de chimie organique.

Les premiers phénomènes de contact qui aient été établis et interprétés avec certitude sont les décompositions de l'eau oxygénée, sous l'influence du bioxyde de manganèse et de diverses autres substances (1). Depuis on a découvert en chimie minérale un grand nombre de faits analogues; entre les plus nets, on peut surtout citer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, provoquée par le platine, et les modifications isomériques que plusieurs corps simples, le soufre en particulier, éprouvent au contact de diverses substances. Parmi les phénomènes du même ordre en chimie organique (2), les plus essentiels qui aient été découverts concernent la formation de l'éther et celle du gaz oléfiant, aux dépens des éléments de l'alcool (3); les métamorphoses successives de la fécule (4) et des sucres sous l'influence des acides et des ferments (5); les transformations isomériques des

(1) Thenard; 1818. — *Voir* son *Traité de Chimie*, t. I, p. 479, 6e édition; 1834.

(2) Berzelius, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 146; 1836.

(3) Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 433; 1834; et 3e série, t. VII, p. 25; 1843.

(4) Biot et Persoz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 72; 1833. — Payen et Persoz, même Recueil, t. LVI, p. 337; 1834.

(5) Kirchoff, *Journal de Physique, de Chimie, etc.*, t. LXXIV,

carbures d'hydrogène, sous des influences du même ordre (1); enfin le dédoublement de divers principes naturels en plusieurs corps distincts, avec fixation des éléments de l'eau. Ces faits se sont multipliés depuis.

Dans la plupart des cas, la tendance de la science actuelle est de regarder les actions de contact comme dues à la production, réelle ou virtuelle, de composés intermédiaires, pour la formation desquels concourent chimiquement les éléments des agents de contact : mais ces composés se détruiraient au fur et à mesure de leur formation, de façon à disparaître dans la métamorphose finale. Par exemple, l'amylène et l'acide sulfurique formeraient d'abord un acide amylèno sulfurique, qui réagirait à son tour sur une seconde molécule d'amylène pour produire du diamylène et de l'acide sulfurique régénéré, etc.

La plupart de ces réactions s'accomplissent avec dégagement de chaleur; ce qui prouve que l'agent de contact n'est pas la cause efficiente de la réaction, à laquelle il ne concourt pas par son énergie propre, car il se retrouve à la fin dans son état premier : il joue seulement le rôle de cause déterminante (2).

Quant aux fermentations, elles comprennent des phénomènes connus depuis les temps les plus anciens. Les causes qui les provoquent paraissent analogues à celles qui donnent lieu aux actions de contact. Mais les controverses, qui ont régné jusqu'à ce jour sur le caractère véritable des fermentations, touchent de trop près à leur histoire individuelle pour être exposées ici; c'est pourquoi l'on croit devoir renvoyer le lecteur curieux de ces phénomènes au livre

p. 199; 1812. — BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XII, p. 172 ; 1819.

(1) DEVILLE, Études sur l'essence de térébenthine, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37 ; 1840. — BERTHELOT, Action exercée par les acides, les chlorures, etc., sur l'essence de térébenthine, même Recueil, 3e série, t. XXXVIII, p. 40 ; 1853.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 87.

publié récemment par M. Schutzenberger sur ce sujet (1).

On se bornera à rappeler quelques points mis en lumière par l'auteur du présent ouvrage et qui prennent chaque jour plus d'importance. Telle est la classification des fermentations en deux groupes généraux, savoir : le groupe des fermentations provoquées par des ferments solubles, comparables à la diastase et au ferment glucosique, lesquelles sont évidemment des phénomènes d'ordre purement chimique ; et le groupe des fermentations dites physiologiques, provoquées par des êtres vivants et qui se multiplient dans l'acte de la fermentation, conformément aux travaux de M. Pasteur. C'est là une classification qui n'avait pas été faite et qui ne pouvait l'être avant les découvertes de M. Pasteur ; elle est née de la discussion soulevée par ces découvertes (2).

Un autre caractère général des fermentations, d'une haute importance au point de vue de la mécanique moléculaire (3), c'est que ce sont des phénomènes exothermiques, les réactions chimiques qu'elles provoquent étant en général accompagnées par un dégagement de chaleur : il résulte de ce fait que le ferment ne produit pas le phénomène par son énergie propre ; il ne fait que le provoquer, peut-être à la façon des agents de contact, et par suite de la formation de quelque composé intermédiaire.

4° *Oxydation.*

L'étude des décompositions que les matières organiques éprouvent, sous l'influence des agents les plus répandus, avait été abordée avant les découvertes de la chimie pneumatique. Mais à cette époque la science était trop peu avancée pour que l'on pût arriver à des résultats définis.

(1) *Les fermentations*, par SCHUTZENBERGER, chez Germer Baillière, 1875.

(2) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 653; 1860.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 390, 1865; et t. XVIII, p. 57; 1869.

Les premières découvertes précises, dans l'ordre de faits dont il s'agit, sont contemporaines de la révolution générale opérée en chimie à la fin du XVIIIe siècle. La plupart reposent sur l'étude des phénomènes d'oxydation. C'est ainsi que Bergmann, en traitant le sucre par l'acide nitrique (1), découvrit l'acide saccharin ; Scheele reconnut bientôt que cet acide est identique avec un acide naturel contenu dans divers végétaux, à savoir l'acide oxalique. Mais les idées étaient encore si peu précises, que Bergmann se demande si l'acide oxalique préexiste dans le sucre, avant la décomposition de ce dernier (2). Lavoisier lui-même, conformément aux opinions générales qu'il s'était formées relativement aux phénomènes d'oxydation, regarde le sucre comme un radical, et l'acide oxalique comme son oxyde (3).

Cette manière de voir de Lavoisier, et surtout les termes dont il se sert pour l'exprimer, donnent lieu à quelques réflexions. Le mot radical, en particulier, n'a point cessé d'avoir cours dans la chimie ; mais sa signification a changé à plusieurs reprises d'une manière complète. De là plus d'un malentendu dans l'histoire de la science. Les mots *radical*, *base*, etc., ne présentaient pas pour Lavoisier et ses contemporains le même sens que nous attachons aujourd'hui à ces dénominations. Le sens primitif est nettement indiqué par la phrase suivante : « Il faut donc distinguer dans tout « acide la base acidifiable, à laquelle M. de Morveau a donné « le nom de radical, et le principe acidifiant, c'est-à-dire « l'oxygène (4). » Du reste l'opinion, d'après laquelle tout acide serait l'oxyde d'un radical combustible, a donné naissance à cette époque à diverses recherches sur l'oxydation des matières organiques ; c'est l'origine de la découverte

(1) *Opuscules chimiques* de BERGMANN, traduction par M. de Morveau, t. I, p. 270 ; Dijon, 1780.
(2) Même ouvrage, t. I, p. 294.
(3) *Traité de Chimie*, 2e édition, t. I, p. 293 et 126 ; 1793.
(4) LAVOISIER, *Traité de Chimie*, t. I, p. 69 ; 1793.

des acides subérique (1) et camphorique (2). Mais, bien que cette opinion, si féconde en chimie minérale, ait rendu quelques services isolés en chimie organique, elle y a produit en même temps une multitude d'erreurs. En effet, la complexité des phénomènes et des combinaisons fut d'abord méconnue dans cette partie de la science, parce que l'on avait pensé qu'il était possible d'en ramener l'explication à des considérations aussi simples et aussi directes que celles qui suffisent à représenter la chimie minérale. C'est ainsi que l'on crut pouvoir changer aisément par voie d'oxydation les acides végétaux les uns dans les autres; on crut prouver, par exemple, que « le carbone et l'hydrogène donnent par « un premier degré d'oxygénation de l'acide tartareux (tar- « trique), par un second, de l'acide oxalique, par un troi- « sième, de l'acide acétique (3). » Les mêmes opinions entraînèrent plus tard Fourcroy dans les erreurs les plus singulières sur les relations qui existent entre les graisses et les cires : il s'imagina que l'on pouvait former les cires par l'oxydation (4) des graisses, admettant ainsi entre ces deux groupes de composés une relation hypothétique, qui était précisément l'inverse de la relation véritable.

Depuis cette époque, l'emploi des agents oxydants sur les matières organiques a reçu une extension plus grande, en même temps que son caractère exact était reconnu et précisé par de nombreuses expériences. Signalons rapidement les résultats les plus généraux dans cet ordre de recherches. Les uns sont relatifs à la nature des agents d'oxydation; les autres, aux relations qui existent entre un principe immédiat et les produits de ses métamorphoses.

Pour fixer de l'oxygène sur les matières organiques, on a eu recours successivement à tous les principes aptes à céder

(1) Brugnatelli; 1787.
(2) Kosegarten ; 1785.
(3) *Voir* Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. I, p. 210; 1793.
(4) *Philosophie Chimique*, 3e édition, p. 319; 1806; et *Système des Connaissances chimiques*, passim.

de l'oxygène, tels que l'acide nitrique, les bioxydes de plomb et de manganèse, les acides chromique, iodique, permanganique, le chlore humide, etc. On a également étudié l'action de l'oxygène de l'air sur diverses substances organiques, surtout avec le concours de certaines influences qui l'exaltent, telles que celle du noir de platine (1) ou des alcalis (2). Enfin on a reconnu que les hydrates alcalins agissent comme agents d'oxydation directe. Cette action est des plus remarquables, soit par son mécanisme, soit par l'importance de ses applications. Elle a été d'abord signalée par Gay-Lussac, qui a montré comment elle détermine la formation de l'acide oxalique aux dépens d'une multitude de principes très-divers (3). Son influence à l'égard de l'acide acétique et de l'acétone a été précisée par M. Persoz. MM. Dumas et Stas ont montré comment elle change les alcools en acides correspondants (4).

En comparant les résultats généraux des expériences précédentes, on a été conduit à préciser la relation qui existe entre les principes organiques et les produits de leur oxydation. Cette relation est en partie conforme aux opinions de la fin du XVIIIe siècle. En général, l'oxydation tend à acidifier les principes organiques. Ainsi, par exemple, elle change l'alcool en aldéhyde, puis l'aldéhyde en acide acétique (5) : cette succession particulière est devenue le type d'une multitude de réactions analogues.

Mais une telle oxydation ne borne pas ses effets à fixer de l'oxygène sur le principe qui s'acidifie : le dernier corps peut en même temps perdre de l'hydrogène et même du

(1) DOBEREINER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIV, p. 91 ; 1823.
(2) CHEVREUL, *Mémoires du Muséum*, p. 367 ; 1825.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 398 ; 1829.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 115 ; 1840.
(5) DOBEREINER, dans *Gmelin Hanbd. der Chemie*, t. IV, p. 611 ; 1848. — LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 289 ; 1835.

carbone. Dans le second cas, la différence qui existe entre le principe primitif et les produits de son oxydation est évidemment plus grande que dans le premier ; elle l'est d'autant plus, qu'un même principe, en s'oxydant ainsi, donne généralement naissance à plusieurs corps nouveaux simultanément, tous plus simples que le principe dont ils dérivent. Cependant, entre ces substances multiples on a découvert une relation générale d'un grand intérêt. Elle a été observée d'abord en étudiant les métamorphoses que les matières grasses éprouvent sous l'influence oxydante de l'acide nitrique. Établie par les travaux de Laurent (1), et développée depuis par un grand nombre d'autres chimistes (2), cette loi forme l'une des bases de la classification actuellement suivie en chimie organique.

Voici en quoi consiste la relation générale dont il s'agit. Si l'on soumet un acide gras, l'acide oléique par exemple, à l'action de l'acide nitrique, on obtient simultanément un grand nombre d'acides, les uns volatils, les autres fixes, tous représentés par des formules plus simples que la matière primitive. Ces principaux acides volatils sont les acides caprique, caprylique, œnanthylique, caproïque, valérique, butyrique, propionique, acétique. Or tous ces acides, et c'est là le point capital, tous ces acides, dis-je, peuvent être représentés dans leur composition et dans leur formule par une proportion constante d'oxygène, combinée avec un même carbure d'hydrogène, plus ou moins condensé. Pour passer de l'un quelconque de ces acides à l'acide qui le suit, il suffit de retrancher de la formule du premier corps 2 équivalents de carbone et 2 équivalents d'hydrogène, ou un même multiple de ces nombres. Tous ces acides sont extrêmement analogues ; ils jouissent de propriétés physiques

(1) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 177 ; 1837.

(2) REDTENBACHER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41 ; 1846. — GUCKELBERGER, même Recueil, t. LXIV, p. 39 ; 1847, etc.

qui varient de l'un à l'autre, avec une régularité correspondante à celle de leurs formules; leurs équivalents occupent le même volume gazeux. Enfin, pour compléter les rapprochements entre ces corps compris dans une même série générale, il suffira de dire qu'en oxydant l'un d'eux, on peut obtenir successivement tous ceux dont la formule est plus simple.

Venons maintenant aux acides fixes, formés en même temps : ce sont les acides subérique, pimélique, adipique, succinique, oxalique. Tous ces acides sont plus simples que l'acide oléique primitif et présentent entre eux des relations analogues aux précédentes ; ils forment une série générale, parallèle à la série des acides volatils. En effet, à chacun des acides volatils de la première série répond dans la seconde un acide fixe qui renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins et 4 équivalents d'oxygène de plus. Ces acides fixes, pris deux à deux, offrent entre eux la même différence constante qui existe entre les acides volatils : leurs propriétés physiques et chimiques varient de l'un à l'autre, avec la même régularité que leurs formules.

C'est seulement en 1868 que l'on a découvert le principe de ces formations simultanées : chaque acide volatil à 4 équivalents d'oxygène engendre à la fois l'acide fixe, de même richesse en carbone, qui renferme 8 équivalents d'oxygène, et l'acide volatil inférieur, en même temps que de l'acide carbonique (1). La formation simultanée des deux séries se poursuit ainsi, jusqu'à métamorphose totale en eau et acide carbonique.

Des résultats analogues ont été observés dans l'étude des produits de l'oxydation de beaucoup d'autres substances organiques. L'albumine, par exemple, fournit la même série d'acides volatils. Dans cette circonstance, les produits sont plus variés encore, sans cependant cesser d'être moins com-

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 366; 1868.

pliqués que l'albumine; tous sont compris dans la même loi générale que les précédents. En effet, non-seulement on a obtenu les acides volatils signalés ci-dessus, mais en même temps on a formé une série d'aldéhydes, correspondant terme pour terme à chacun des acides volatils.

D'après l'ensemble de ces résultats, on voit que la destruction, la combustion d'un grand nombre de matières organiques s'opère suivant une gradation symétrique et donne lieu à des composés nouveaux, plus simples que leurs générateurs, et, de plus, distribués suivant des séries régulières. En généralisant ces premiers résultats, de façon à comprendre dans des séries semblables tous les principes naturels et artificiels, depuis les plus compliqués, matières premières des oxydations, jusqu'aux plus simples, produits successifs de l'oxydation des précédents, les chimistes se sont trouvés conduits, il y a trente ans environ, à disposer tous les composés organiques suivant une échelle régulière, dite *de combustion*.

Arrêtons-nous un moment sur cette idée : elle a joué un grand rôle dans l'histoire de la science, et elle a été pendant longtemps le point de départ des recherches et l'origine de la reproduction artificielle de beaucoup de principes naturels. Voici ce que Gerhardt écrivait, en formulant cette conception avec plus de netteté qu'on ne l'avait fait avant lui : « Les deux extrémités de cette échelle sont occupées d'une « part, au sommet, par la matière cérébrale, l'albumine, la « fibrine et les autres substances plus complexes, et d'autre « part, au pied, par l'acide carbonique, l'eau et l'ammonia- « que... Une infinité d'échelons occupent l'intervalle... ; le « chimiste, en appliquant les réactifs de combustion aux « substances placées dans les échelons supérieurs, descend « l'échelle, c'est-à-dire qu'il simplifie peu à peu ces subs- « tances en brûlant successivement une partie de leur car- « bone et de leur hydrogène (1). » Pour préciser davantage,

(1) GERHARDT, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 21, 1844.

si l'on compare les termes successifs de cette combustion ménagée, on reconnaît qu'ils se répètent, pour ainsi dire, les uns les autres au point de vue de leur composition, de leurs propriétés et de leur mode de formation. On vient d'établir qu'il en est ainsi pour la série des acides volatils, analogues à l'acide acétique; pour la série des acides fixes, analogues à l'acide oxalique; pour la série des aldéhydes; pour la série des carbures d'hydrogène, analogues au gaz oléfiant; pour la série des carbures d'hydrogène, analogues à la benzine, etc. Tous ces corps diffèrent deux à deux, dans chaque série, par une quantité constante de carbone et d'hydrogène. C'est par ces rapprochements généraux, fondés sur l'analyse organique, que l'on est arrivé à donner un sens défini à la conception de l'échelle de combustion signalée tout à l'heure; telle est l'origine des séries homologues, sur lesquelles repose la classification de Gerhardt.

5° *Substitutions.*

Quelles que soient les ressources que la chimie puisse tirer des phénomènes d'oxydation, ces phénomènes sont cependant insuffisants pour donner une idée analytique complète de la constitution des principes organiques, et pour permettre de les transformer à volonté, même en les simplifiant. C'est pourquoi l'on a dû recourir à de nouveaux agents, et faire concourir au but que l'on se proposait d'atteindre, non-seulement les affinités de l'oxygène, mais aussi les affinités diverses de tous les corps simples dont dispose la chimie minérale. Ce nouvel ordre de recherches a joué un rôle essentiel dans le développement de la science. Il repose sur la mise en œuvre d'artifices très-remarquables. Lorsqu'on se propose d'enlever à un principe organique quelqu'un de ses éléments, à savoir le carbone, l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote, ce n'est point en général en traitant directement ce principe par un corps simple actif, tel que le

phosphore, le potassium, le chlore, etc., que l'on réussit à atteindre le but. A la vérité, quelques chimistes ont dirigé leurs essais dans ce sens à l'origine; mais on a reconnu aussitôt que les principes organiques sont presque toujours trop altérables, pour que l'on puisse ainsi réussir à changer du premier coup leur composition, suivant un sens prévu d'avance et par des actions simples et directes. Cependant on n'a point renoncé à tirer parti des affinités puissantes des éléments qui viennent d'être cités ; mais, pour y parvenir, il a fallu agir par voie indirecte et traverser deux ordres de réactions successives. On a commencé par faire entrer les éléments actifs en combinaison avec les principes organiques, et l'on a formé d'abord des principes artificiels qui renferment du chlore, du brome, du phosphore, du potassium, des métaux même, parmi leurs éléments. Ce premier résultat atteint, il a été facile d'aller plus loin : il a suffi de soumettre les nouveaux composés à des réactions d'un autre genre, fondées sur les propriétés actives des corps simples, ainsi introduits dans les composés organiques et devenus solidaires des éléments normaux de ces composés. En effet, les corps simples dont il s'agit conservent en partie l'énergie de leurs affinités caractéristiques dans les combinaisons organiques qu'ils concourent à former. Ils n'ont pas dégagé toute la quantité de chaleur qui répond à la formation des combinaisons binaires les plus simples; cette formation peut dès lors être provoquée et réalisée, par une double décomposition entre les substances qui dérivent d'une première réaction. Celles-ci se prêtent à des métamorphoses plus faciles, plus variées, opérées à une température plus basse, que celles dont les principes primitifs auraient été susceptibles. Ainsi a été créée, principalement depuis trente années, une chimie spéciale, fondée sur l'étude des êtres artificiels, que l'on produit en unissant les divers corps simples de la chimie minérale avec les principes organiques naturels.

Dans cette nouvelle chimie, les résultats fondamentaux

sont relatifs à l'introduction du chlore et des éléments halogènes, à celle du soufre, à celle du phosphore, des métaux, au sein des principes organiques.

Commençons par les composés chlorés : ce sont les plus intéressants. La formation des composés organiques qui renferment du chlore parmi leurs éléments est déjà ancienne dans la science : elle remonte à la production de l'éther chlorhydrique (1), à celle de la liqueur des Hollandais (1795), du chlorure de cyanogène (2), enfin du chlorhydrate d'essence de térébenthine (3). Mais ce sont surtout les recherches de M. Faraday (4) sur la transformation de la liqueur des Hollandais en un chlorure de carbone tel, que « pour chaque « volume de chlore qui se combine, il se sépare un égal « volume d'hydrogène, » et celles de MM. Liebig et Wöhler, relatives au chlorure benzoïque (5), qui ont commencé à diriger les travaux des chimistes vers l'étude de ce genre de composés. Les dernières recherches offrent une grande importance historique, en raison de la généralité et de la fécondité des résultats dont elles ont fourni le modèle et le point de départ. En voici le résumé.

L'essence d'amandes amères, soumise à l'action du chlore, perd un équivalent d'hydrogène qui se sépare sous forme d'acide chlorhydrique, et gagne à la place un équivalent de chlore. Le chlorure organique ainsi obtenu peut agir à son tour sur un grand nombre de corps et fournir de nouveaux composés. En présence de l'eau, par exemple, il se décompose ; le chlore qu'il renferme se porte sur l'hydrogène de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène naissant de cette même eau se combine à la substance organi-

(1) Découvert au XVIIIe siècle ; mais sa nature véritable a été établie seulement par les travaux de THENARD et de GEHLEN.

(2) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 208 ; 1815.

(3) Improprement appelé camphre artificiel.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVIII, p. 48 et 53 ; 182 .

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 286 ; 1832.

que, dans une proportion équivalente avec celle du chlore éliminé ; d'où résulte une substance identique avec l'acide benzoïque. Ce n'est pas tout : le même chlorure, agissant sur un bromure, un iodure, un cyanure, un sulfure métallique, perd son chlore, qui s'unit au métal, et gagne à la place un poids équivalent de brome, d'iode, de cyanogène, de soufre, etc., de façon à constituer toute une série de composés organiques ; ces corps présentent entre eux, et à l'égard de l'essence primitive, les mêmes relations qui existent, en chimie minérale, entre un bromure, un iodure, un cyanure, un sulfure, un chlorure, un oxyde et un hydrure correspondants.

Un si bel ensemble de découvertes jetait une lumière inattendue sur l'action que les corps simples exercent à l'égard des matières organiques. Il en sortit une théorie générale, qui a joué un grand rôle dans l'histoire de la science. En effet, MM. Liebig et Wöhler ont assimilé l'ensemble des éléments (carbone, hydrogène et oxygène), unis au chlore, à l'oxygène, etc., dans tous ces composés, à un radical simple véritable ; ils ont désigné ce radical composé sous le nom de *benzoïle*. L'essence d'amandes amères est devenue l'*hydrure de benzoïle ;* ses dérivés, le *chlorure de benzoïle*, le *bromure de benzoïle ;* l'acide benzoïque lui-même a pris le nom d'*oxyde de benzoïle*. Sans discuter ici le caractère véritable de cette interprétation symbolique, il suffira de dire qu'elle résume d'une manière très-élégante les faits dont elle est sortie. Une multitude de composés organiques sont entrés depuis dans les mêmes moules généraux.

Tandis que les travaux précédents appelaient l'attention des chimistes sur les analogies des réactions de la chimie organique avec celles de la chimie minérale, un nouveau point de vue, encore plus étendu, prenait place dans la science. Revenant sur la signification des mêmes phénomènes, M. Dumas s'attacha surtout à discuter l'échange qui

a lieu entre l'hydrogène d'une part, et les autres éléments, chlore, brome, soufre, oxygène d'autre part. Il parvint ainsi à généraliser les observations de Gay-Lussac, celles de MM. Liebig et Wöhler et celles de Faraday, dans un énoncé singulièrement fécond et qui a suscité le développement d'une multitude de découvertes : c'est la théorie des substitutions. Elle consistait à l'origine dans les trois règles suivantes (1) :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action dés-
« hydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène,
« etc., par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne
« un atome de chlore, de brome ou d'iode, ou un demi-atome
« d'oxygène ; »

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la
« même règle s'observe sans modification ; »

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-
« ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et, à partir
« de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydro-
« gène, celle-ci est remplacée comme précédemment. »

La première règle est surtout fondamendale : c'est celle qui offre le sens le plus précis et le plus conforme à l'expérience ; car elle a servi de guide assuré à presque tous les expérimentateurs qui ont étudié depuis l'action du chlore sur les matières organiques.

Laurent la développa d'abord, et en fixa complétement le sens par ses recherches relatives à l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène, sur la naphtaline en particulier. Ses travaux, poursuivis pendant plus de dix années, donnèrent naissance à une multitude de composés nouveaux, liés entre eux et avec le carbure primitif par des relations régulières.

Ces relations vont même plus loin que les formules ; elles ont pris un sens plus profond, par les rapprochements que l'on a établis entre les propriétés physiques et chimiques du

(1) DUMAS, *Traité de Chimie*, t. V, p. 99 ; 1835.

composé primitif et celles de ses dérivés chlorés. En effet, les propriétés chimiques, aussi bien que la fonction acide, neutre ou alcaline des composés chlorés, sont en général extrêmement analogues à celles du corps primitif ; les réactions, les dédoublements s'effectuent, d'ordinaire, conformément aux mêmes équations. Bien plus, les propriétés physiques, telles que l'aspect, la couleur, la dureté, la pesanteur spécifique, la solubilité, les points de fusion et d'ébullition, les formes cristallines, sont liées entre elles de la manière la plus intime ; le plus souvent ces propriétés varient par degrés progressifs et réguliers, en passant du composé hydrogéné fondamental à la série des composés chlorés qui peuvent résulter de sa métamorphose (1). Ces analogies, signalées d'abord par les travaux de Laurent à l'attention des chimistes, développées et confirmées depuis par tous les travaux qui se sont succédé, sont tellement étroites, tellement frappantes, que Laurent avait cru pouvoir en conclure l'identité, dans de tels composés, du rôle chimique du chlore et de l'hydrogène. Cette identité est devenue le point de départ des théories mal définies que l'on a désignées sous le nom de *chimie unitaire*.

Mais les faits précédents ne comportent pas d'une manière nécessaire une telle interprétation ; elle est en contradiction avec les rôles électro-chimiques opposés que remplissent le chlore et l'hydrogène. Tous les faits peuvent être interprétés, sans changer ni les principes généraux qui règlent tous les phénomènes chimiques, ni le sens régulier des forces qui président à l'accomplissement de ces mêmes phénomènes : il suffit en effet d'admettre que le chlore introduit par substitution dans un composé organique y joue un rôle comparable à celui qu'il remplit dans les éthers chlorhydriques (2).

(1) *Voir* les travaux de LAURENT sur la naphtaline, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, dans les *Comptes rendus* et dans la *Revue scientifique*, depuis 1832.

(2) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 497.

Quoi qu'il en soit de ces opinions, combattues avec persistance par Berzelius (1), et qui ne paraissent point destinées à rester dans la science, les travaux de Laurent et ceux des chimistes venus après lui ont fourni à la théorie des substitutions une base précise et définie ; ils en ont fixé la signification propre, entièrement distincte de la simple relation équivalente qui peut se rencontrer, ou faire défaut, entre un corps hydrogéné et les dérivés chlorés correspondants. Presque tous les chimistes contemporains ont concouru à l'étude des composés chlorés formés par substitution. Il suffira de citer ici les travaux classiques de M. Regnault sur la liqueur des Hollandais, sur les éthers chlorhydriques de l'alcool et de l'esprit-de-bois (2) et sur les éthers hydriques (3) ; ceux de M. Dumas sur le chloroforme et les corps analogues (4), puis sur l'acide chloracétique, si analogue avec l'acide acétique (5) ; ceux de Malaguti (6) sur la chloruration de l'éther ordinaire et des éthers à oxacides ; les expériences de M. Cahours (7) sur les essences oxygénées, sur les acides aromatiques et sur la substitution du chlore à l'oxygène, opérée au moyen du perchlorure de phosphore (8) ; les recherches de M. Hofmann (9) sur la substitution de l'hydrogène par le chlore, par le brome, etc., dans l'aniline, avec conservation du caractère alcalin fondamental de cette substance ; les expériences de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 137 ; 1839 ; et passim, *Annuaires* de BERZELIUS.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 308 ; 1835 ; t. LXIX, p. 151 ; 1838 ; LXXI, p. 355 ; 1839.

(3) Même Recueil, 2e série, t. LXXI, p. 377 ; 1839.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 115 ; 1834.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 75 ; 1840.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 338 ; 1839 ; 3e série, t. XVI, p. 5 ; 1846.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, depuis 1840.

(8) DUMAS et PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 14 ; 1836. — CAHOURS, même Recueil, 3e série, t. XXIII, p 334 ; 1848.

(9) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1 ; 1845.

MM. Melsens, Kolbe et Berthelot sur la substitution réciproque du chlore par l'hydrogène (1), etc.

Les travaux consacrés à la séparation du chlore sous forme d'acide chlorhydrique (ou de chlorure alcalin), avec substitution par les éléments de l'eau, méritent une attention particulière ; car ils ont conduit à la synthèse de l'alcool méthylique au moyen du formène chloré (2); à la synthèse de l'acide glycolique au moyen de l'acide monochloracétique (3); à la synthèse des acides malique (4) et tartrique (5), au moyen des acides succiniques mono et bibromé; à la synthèse des acides acétique et glycolique au moyen des deux chlorures d'acétylène (6), etc., etc.

Venons maintenant aux combinaisons qui renferment d'autres éléments que le chlore. Les travaux relatifs à la formation artificielle des composés sulfurés présentent un intérêt particulier, parce que plusieurs d'entre eux se rencontrent dans la nature : comme en témoignent l'existence des essences d'ail, de moutarde, etc., dans le règne végétal; celle de l'albumine, de la taurine, de la cystine, de l'acide sulfoglycérique, dans le règne animal.

On trouve le premier exemple de ces travaux dans la formation du sulfure de carbone, composé presque minéral. Les discussions prolongées qui ont régné sur la nature de cette substance, au commencement du XIXe siècle, offrent quelque importance historique, comme témoignant de l'imperfection des procédés analytiques employés à cette époque. Depuis lors, on a appris à former des composés sulfu-

(1) MELSENS, *Comptes rendus*, t. XIV, p. 114; 1842; et t. XXI, p. 81; 1845. — KOLBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 164; 1845. — BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 48; 1857. — Même Recueil, 4e série, t. XX, p. 474; 1870.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 97; 1858.

(3) HOFMANN et KÉKULÉ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 495; 1858.

(4) KÉKULÉ, même recueil, t. LX, p. 124; 1860.

(5) PERKIN et DUPPA, même recueil, t. LX, p. 127 et 235; 1860.

(6) BERTHELOT, même recueil, 4e série; 1870.

rés par des méthodes plus générales. Tels sont, par exemple, le sulfure benzoïque, cité plus haut, et l'alcool sulfuré ou mercaptan (1), tous deux devenus les types d'un grand nombre de composés semblables. L'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques a fourni également de nombreux composés sulfurés, mais d'un ordre tout différent. Tel est l'acide sulfovinique, produit par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'alcool : c'est le premier exemple de ce genre de combinaisons. Tels sont encore l'acide qui résulte de l'union de l'acide sulfurique avec la naphtaline (2) et les composés neutres formés par la combinaison du même acide avec l'esprit-de-bois et avec la benzine. A la suite de ces découvertes, on n'a guère tardé à reconnaître que l'acide sulfurique, hydraté ou anhydre, peut s'unir avec presque toutes les matières organiques : acides, alcalis, carbures, alcools, aldéhydes, matières neutres diverses, etc.

Pour compléter cet historique de l'introduction des corps simples au sein des combinaisons organiques, il resterait à exposer la formation des composés qui renferment de l'azote, du phosphore, des métaux, etc.; mais cette formation se rattache si étroitement aux fonctions diverses remplies par ces composés, qu'il paraît préférable d'en renvoyer plus loin l'étude. Bornons-nous à citer dès à présent la découverte des composés nitrés, dérivés des carbures d'hydrogène et autres corps par l'action de l'acide nitrique (3), et celle des combinaisons nitriques de l'amidon, du coton, du ligneux et des matières sucrées, dont les propriétés détonantes excitèrent si vivement l'attention (4).

(1) ZEISE, *Annales de Chimie et de Phys.*, 2e série, t. LXVI, p. 87; 1834.
(2) FARADAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 164; 1827.
(3) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 85 et 91; 1834; — LAURENT, même Recueil, 2e série, t. LIX, p. 376; 1835.
Voir en outre ce qui est dit plus bas sur l'*amer* de WELTER.
(4) PELOUZE, *Comptes rendus*, t. VII, p. 713; 1838. — SCHÖNBEIN, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 678; 1846; et les travaux de divers savants, même Recueil, t. XXIII, et XXIV, *passim*.

Après avoir montré comment on a réussi à introduire le chlore et divers autres éléments actifs au sein des composés organiques, nous ne saurions quitter ce sujet sans dire quelques mots de l'emploi des corps ainsi obtenus pour réaliser de nouvelles formations. Pour nous borner à la plus essentielle de ces applications, il suffira de rappeler comment, par l'introduction, dans deux composés distincts, d'éléments minéraux doués d'affinités puissantes et antagonistes, on peut provoquer entre ces deux composés une double décomposition : les deux éléments minéraux se séparent sous la forme d'un composé stable, également minéral, tandis que les deux composés organiques demeurent combinés. Cette méthode des doubles décompositions, appliquée d'abord à la formation des éthers composés par Zeise (1), et par Pelouze (2), a été généralisée depuis par les découvertes de M. Williamson sur les éthers mixtes (3), et par celles de Gerhardt sur les acides anhydres (4) : c'est aujourd'hui l'un des procédés les plus féconds de la chimie organique.

IV

Tels sont les principaux résultats qui ont été obtenus jusqu'à ces dernières années, en étudiant d'une manière générale les métamorphoses que les matières organiques éprouvent de la part des forces et des agents chimiques. Chaque jour permet d'atteindre encore dans cette voie des résultats nouveaux et inattendus. Cependant, quelle que soit la fécondité des recherches fondées sur les idées précédentes, leur application aux matières organiques implique deux

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 87 ; 1834.
(2) *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XX, p. 399 ; 1834.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 73 ; 1853.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII. p. 311 ; 1853.
Voir aussi la formation des éthers butyliques par M. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 129, 1854.

réserves fondamentales, l'une relative à la nature des forces que l'on a mises en jeu dans les expériences, l'autre au caractère essentiellement analytique des effets auxquels ces forces donnent lieu.

Examinons d'abord ce dernier point. Un principe étant donné, on le métamorphose en augmentant la proportion de l'oxygène ou du chlore qu'il renferme, en diminuant la proportion de son hydrogène et de son carbone, c'est-à-dire que l'on tend toujours à diminuer la proportion de ses éléments combustibles, à le rapprocher de l'état des composés binaires et minéraux complètement oxydés, tels que l'eau et l'acide carbonique : ce sont donc là des métamorphoses analytiques qui simplifient graduellement les principes naturels, en les décomposant. Mais la marche inverse qui consisterait à désoxyder un principe, de façon à l'enrichir en carbone et en hydrogène, est beaucoup plus difficile; jusqu'à ces vingt dernières années, elle n'avait offert que des applications isolées et exceptionnelles.

Venons au second point de vue : il est relatif à la nature des forces auxquelles on a eu recours en chimie organique. A cet égard, il suffira de dire qu'elles reposent presque toujours sur les mêmes jeux d'affinités auxquels on a recours en chimie minérale. Seulement ces affinités doivent être atténuées dans leur action et rendues plus délicates, de façon à ne point dépasser le but, en détruisant les composés organiques sur lesquels on opère, ou ceux mêmes que l'on veut produire. D'immenses progrès ont été accomplis dans cette direction depuis les origines de la chimie organique, et cependant on peut affirmer que les procédés, employés à l'origine pour étudier les transformations des principes constitutifs des tissus organisés, sont demeurés encore fort éloignés du but. En effet, ces procédés reposent en général sur le jeu instantané d'affinités violentes. Ils suffisent pour permettre de métamorphoser à volonté les principes volatils et leurs dérivés; mais ils altèrent profondément, et dès les pre-

miers moments, les substances plus mobiles, les principes sucrés par exemple. Toutes les fois que l'on veut agir avec ménagement sur ces derniers principes, il est nécessaire d'avoir recours à l'emploi d'affinités plus faibles et de faire intervenir presque exclusivement l'action réciproque des principes organiques eux-mêmes. Pour pousser jusqu'au bout les effets de ces affinités moins puissantes, on introduit une nouvelle circonstance, à savoir l'emploi du temps et le contact prolongé des corps que l'on se propose de faire réagir. Ce sont là des conditions qui se rapprochent de celles des métamorphoses naturelles. Sur ces idées reposent des méthodes nouvelles, remarquables par leur simplicité : on trouvera dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* de nombreuses applications de ces méthodes, spécialement pour la formation directe des corps gras neutres, des dérives de la mannite, des saccharides et des glucosides, etc., etc.

CHAPITRE

FONCTIONS CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANIQUES. — CLASSIFICATION.

I

Les résultats développés jusqu'ici ont concouru à établir dans la science tout un ensemble de méthodes et de procédés réguliers, propres à agir sur une substance organique déterminée, à la décomposer dans un sens défini et suivant des relations précises et prévues à l'avance. Cette décomposition a donné naissance à de nouveaux principes organiques : les uns sont identiques avec des principes naturels déjà connus; d'autres, créés d'abord par l'art, ont été retrouvés depuis dans la nature; mais la plupart sont absolument étrangers aux organes des êtres vivants, et l'on n'a guère d'espoir de les y rencontrer jamais. Cependant leur formation et leur examen sont d'une haute importance; sans eux, l'édifice de la science demeurerait incomplet. En effet, les principes naturels représentent des termes isolés de séries générales extrêmement étendues, et dont la connaissance complète serait à peu près impossible sans l'étude des principes

artificiels. C'est l'étude de ces corps, tant naturels qu'artificiels, qui a donné à la chimie organique, pendant le cours des quarante dernières années, ses méthodes, ses cadres et ses classifications. Pour montrer qu'il en est ainsi, nous passerons en revue les principaux groupes de composés organiques.

Aux idées simples et absolues, qui suffisent à grouper les composés minéraux sous un petit nombre de catégories définies par leurs fonctions chimiques, telles que les corps simples, les acides, les oxydes, les bases, les sels, etc., il a fallu joindre des conceptions plus variées et plus subtiles, pour représenter la diversité et la multitude presque infinie des composés organiques. Les uns jouent le rôle d'acides. d'alcalis, de radicaux composés, analogues aux acides, aux alcalis, aux radicaux simples de la chimie minérale. Les autres, au contraire, n'ont point d'analogue en chimie minérale et remplissent des fonctions particulières, qui ne se retrouvent dans aucune substance non carbonée : tels sont les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers, les aldéhydes, les matières sucrées, les corps gras neutres.

L'étude des dernières fonctions nous conduira à parler de la classification des composés organiques, et des séries régulières qui se rattachent aux alcools et aux carbures d'hydrogène; nous terminerons en signalant les découvertes les plus récentes dans l'étude des alcools proprement dits, des alcools polyatomiques, et des principes sucrés.

En exposant les expériences qui ont conduit à l'invention de ces catégories diverses de principes organiques, tant naturels qu'artificiels, nous nous efforcerons de ramener toute théorie à sa notion la plus abstraite possible et la plus dégagée d'hypothèses, c'est-à-dire au degré précis où la relation, entre les faits connus et les prévisions qui en ont été tirées, se trouve entièrement déterminée et débarrassée de toute idée particulière et accessoire. La science, réduite à sa charpente logique, si l'on peut s'exprimer ainsi, devient singulièrement plus nette et plus générale.

II

ACIDES.

1. La nature acide de certains principes organiques a été reconnue tout d'abord, même avant que la chimie eût été fondée sur ses bases actuelles. Ces acides appartenaient à deux catégories : les uns se rencontraient dans la nature, les autres étaient les produits de l'art. On a dit plus haut quelle avait été la marche des découvertes dans l'étude de ceux de ces principes qui sont doués de propriétés acides : comment Scheele, par exemple, avait reconnu l'existence d'un grand nombre d'entre eux.

A l'origine de la chimie pneumatique, l'acidité de ces principes fut attribuée à la prédominance de l'oxygène parmi leurs éléments. De là les premières tentatives pour obtenir des acides nouveaux, en oxydant les matières organiques. Telle est l'origine de l'acide saccharin (oxalique), obtenu par Bergmann en oxydant le sucre, la gomme, l'alcool, par l'acide nitrique, et formé depuis par Berthollet, en oxydant de même la soie, la laine, le gluten, le blanc d'œuf, etc. Bientôt l'acide mucique fut produit de la même manière avec le sucre de lait, l'acide subérique avec le liége, l'acide camphorique avec le camphre. Tous ces résultats s'accordaient, comme on l'a dit plus haut, avec les opinions de Lavoisier. Ce fut d'après les mêmes idées que Gay-Lussac et Thenard classèrent les composés organiques en substances neutres et en substances acides, suivant la prédominance relative de l'oxygène sur leurs éléments combustibles, carbone et hydrogène.

Cependant l'absence de l'oxygène dans l'acide prussique (cyanhydrique), établie par Berthollet, jetait déjà quelque doute sur ces opinions. Mais ce furent surtout les résultats

obtenus dans l'étude des acides gras qui prouvèrent combien la généralisation précédente était prématurée. A cet égard, les travaux par lesquels M. Chevreul a établi la fonction véritable des acides margarique, stéarique, oléique, etc., méritent une attention particulière. En effet, la richesse de ces corps en carbone et en hydrogène avait paru d'abord, aux yeux de la plupart des chimistes, devoir leur faire refuser tout caractère acide. Les acides gras, quoique très-peu oxygénés, possèdent cependant toutes les propriétés caractéristiques des acides; non-seulement ils rougissent le tournesol dans certaines conditions, mais ils forment des sels avec tous les oxydes alcalins ou métalliques, ils décomposent les carbonates avec effervescence, et leurs sels se prêtent aux doubles décompositions salines avec la facilité ordinaire. Bref, ce sont des acides aussi complétement caractérisés que tous les autres. Un résultat si capital étendit singulièrement les idées des chimistes, en montrant que la fonction chimique d'un composé ne dépend pas essentiellement de la proportion relative de ses éléments.

Depuis cette époque, le nombre des acides organiques, naturels et artificiels, s'est accru par des recherches successives; il est devenu aujourd'hui presque illimité. En même temps, on a appliqué à ces acides les idées et les découvertes de la chimie minérale, relatives aux acides polybasiques, aux acides anhydres, aux chlorures acides, aux acides forts et aux acides faibles, etc. On a vu ainsi se reproduire dans l'histoire des acides organiques les traits essentiels de l'histoire des acides minéraux, modifiés seulement et devenus plus variés et plus délicats, en raison de la diversité même et des caractères spéciaux des principes organiques. D'autres découvertes, au contraire, telles que celle des amides, et jusqu'à un certain point celle des acides complexes et des acides à fonction mixte, ont été démontrées d'abord en chimie organique, puis introduites en chimie minérale.

Exposons successivement ces divers travaux.

2. *Acides polybasiques.* — On sait que la découverte des acides polybasiques est due à M. Graham. Jusque-là on admettait que l'équivalent d'un acide est déterminé par la proportion pondérale de cet acide, qui se combine à un équivalent d'une base quelconque. Tous les acides étaient rangés à cet égard dans la même catégorie. M. Graham (1) prouva que l'acide phosphorique peut former, avec chaque base, trois séries de sels : les uns renfermant 3 équivalents de base, les autres 2 équivalents de base et 1 équivalent d'eau, les derniers 1 équivalent de base et 2 équivalents d'eau. Frappé de la régularité de ces rapports et des liens qu'ils offrent avec la nature des sels auxquels peuvent donner naissance, par la calcination, les sels des deux dernières séries, M. Graham regarda les phosphates à 3 équivalents de base comme possédant la composition normale, et l'acide phosphorique comme un acide tribasique, c'est-à-dire comme équivalent vis-à-vis 3 équivalents d'un acide ordinaire monobasique. Il établit en même temps l'existence d'un acide bibasique, l'acide pyrophosphorique, qui se rattachait intimement à l'acide phosphorique ordinaire.

M. Liebig étendit bientôt ces idées aux acides organiques, non sans éprouver une vive opposition de la part de Berzelius. Il les appliqua notamment aux acides citrique, méconique, cyanurique (2). Depuis lors la classification des acides, fondée sur la basicité, est devenue le fondement de leur étude.

Les formules générales qui résument la théorie des acides polybasiques, peuvent être exprimées, indépendamment de toute notation atomique ou équivalente et même de toute formule particulière, de la manière suivante (3) :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 88; 1835.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 5; 1838.
(3) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 341 ; 1860.

Soit a la formule d'un acide monobasique, et

$$d = a + x - y,$$
$$d' = a + x' - y',$$

celles de ses dérivés.

La formule d'un acide bibasique B équivaut à $(a + a)$ et fournit : les dérivés équivalents à $(d + a)$, c'est-à-dire

$$B + x - y,$$

et à $(d + d')$, c'est-à-dire

$$B + (x - y) + (x' - y').$$

Ce qui comprend le cas des dérivés

$$B + 2x - 2y,$$

semblables à ceux des acides monobasiques et équivalents à $(2d)$.

Seulement il importe de remarquer que chacun des acides bibasiques n'offre point le tableau complet des dérivés oxydés, chlorurés, nitrés, sulfuriques, etc., qui peuvent être déduits algébriquement des relations précédentes ; attendu que le peu de stabilité des composés organiques s'oppose à la réalisation de tous ces dérivés. En effet, d'un côté les acides les plus simples renferment trop d'oxygène, et d'un autre côté, à mesure que le carbone augmente dans leur équivalent, les composés se prêtent à des dédoublements plus faciles et plus multipliés.

Des notations pareilles s'appliquent à la représentation et à la prévision de tous les dérivés possibles d'un acide tribasique, envisagé comme équivalent à 3 molécules monobasiques, intimement unies et inséparables.

3. *Acides anhydres.* — Les acides anhydres sont si communs en chimie minérale, que l'existence normale des acides hydratés y constitue presque une exception ; mais,

pendant longtemps, il en a été tout autrement en chimie organique. Voici quelle est la cause de cette différence. En raison de la grande altérabilité des acides organiques, il est beaucoup plus difficile de leur enlever les éléments de l'eau; à tel point que la possibilité même de former les acides anhydres monobasiques a été longtemps contestée. Cette négation était peu fondée ; car on avait obtenu depuis longtemps, dans des groupes voisins, les acides succinique anhydre (1), camphorique anhydre (2), tartrique anhydre (3) et même l'acide lactique anhydre (4). Mais tous les doutes ont été levés lorsque Gerhardt, l'un des chimistes qui avaient nié le plus opiniâtrément l'existence des acides anhydres monobasiques, réussit cependant à en opérer la formation par des méthodes nouvelles (5).

4. *Chlorures acides.* — La découverte des acides anhydres monobasiques est liée intimement avec celle d'un autre groupe de corps, dont l'histoire a toujours été corrélative de celle des acides : on veut parler des chlorures acides. En chimie minérale, on sait qu'il existe toute une série de chlorures et d'oxychlorures, correspondant à chaque oxacide anhydre, dont ils dérivent par la substitution, totale ou partielle, du chlore à l'oxygène, à équivalents égaux; ces corps sont aptes à se résoudre, sous l'influence de l'eau ou des oxydes, en deux composés distincts, l'oxacide d'une part et l'acide chlorhydrique (ou un chlorure correspondant) d'autre part. Il suffit de citer les chlorures de bore, de silicium, les oxychlorides chromique (acide chlorochromique),

(1) F. d'Arcet, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LVIII, p. 282; 1835.
(2) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXIII, p. 207 ; 1836.
(3) Fremy, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXVIII, p. 372 ; 1838.
(4) Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XIII, p. 257 ; 1845.
(5) Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXVII, p. 311 ; 1853.

sulfurique (acide chlorosulfurique), sulfureux, nitrique (acide chloronitrique), etc. Divers composés analogues ont été découverts en chimie organique ; on les a formés d'ailleurs par des méthodes semblables à celles par lesquelles on prépare les oxychlorides chromique et nitrique. Tel est le chlorure cyanique, le plus anciennement connu ; tels sont aussi les chlorures benzoïque, acétique (1), etc. On obtient ces corps, soit par l'action du chlore sur les aldéhydes, soit par la réaction du perchlorure de phosphore sur les sels des oxacides correspondants. Parmi les chlorures dont il s'agit, les uns renferment à la fois de l'oxygène et du chlore, comme les oxychlorures minéraux ; d'autres contiennent seulement du chlore, comme les chlorures de bore et de silicium.

5. *Acides conjugués.* — Au commencement du XIXe siècle, les idées relatives à la combinaison définie n'étaient point tout à fait arrêtées, et l'on n'établissait guère de distinction entre le simple mélange d'un acide avec une matière organique et les acides définis, qui peuvent résulter de l'association véritable d'un acide plus simple avec un autre principe. Aussi le langage des travaux de cette époque ferait facilement illusion, si l'on n'était prévenu de l'existence d'une semblable confusion. Les premières recherches dans lesquelles on se soit efforcé de la dissiper paraissent être celles de M. Chevreul sur les amers de Welter au maximum et au minimum, obtenus par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo (2). M. Chevreul reconnut que ces substances artificielles sont acides, douées de propriétés détonantes, susceptibles de former de nouveau de l'acide nitrique dans certaines circonstances; cependant, et c'est là le point

(1) Liebig et Wohler, 1831, cités plus haut. — Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 327; 1848. — Gerhardt, même recueil, t. XXXVII, p. 294; 1831.

(2) Ce sont aujourd'hui l'acide phénique trinitré, autrement dit acide picrique, et l'acide salicylique nitré. — Chevreul, *Annales de Chimie*, t. LXXII, p. 113 ; 1809.

essentiel, elles ne cèdent directement l'acide nitrique à aucun autre corps; elles agissent sur les bases sans se dédoubler et s'y combinent par affinité résultante: les éléments de l'acide nitrique sont donc nécessaires à leur existence. Ce résultat parut d'abord surprenant ; mais il a été confirmé par les recherches ultérieures, et sa signification définitive a été arrêtée, à la suite des expériences de Mitscherlich et de Laurent sur les dérivés nitrés de la benzine, de la naphtaline et du phénol (1).

Les discussions relatives à la nature des acides conjugués ont surtout porté sur les combinaisons que l'acide sulfurique contracte avec diverses matières organiques, telles que l'alcool, le ligneux, les corps gras, l'indigo, la naphtaline, etc. L'acide sulfovinique (acide éthylsulfurique), qui résulte de l'union de l'acide sulfurique et de l'alcool, a été particulièrement étudié.

Découvert en 1802 par Dabit, qui le regardait comme un simple degré d'oxydation du soufre, intermédiaire entre les acides sulfurique et sulfureux (2), mais sans y reconnaître la présence d'une matière organique, l'acide sulfovinique fut examiné depuis par Sertürner, Vogel et Gay-Lussac (3). L'existence du carbone et de l'hydrogène parmi les éléments de cet acide ne pouvait échapper à de tels expérimentateurs. Cependant ils conservèrent en partie l'opinion de Dabit. Frappés de la solubilité des sulfovinates, analogue à la solubilité des hyposulfates, que Gay-Lussac venait de découvrir, les chimistes regardèrent d'abord l'acide sulfovinique comme formé par l'union de l'acide hyposulfurique avec une matière organique. Cette opinion, qui ne repose sur aucune preuve décisive, et que l'assimilation ultérieure de

(1) MITSCHERLICH, *Ann. de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 85; 1834.
(2) *Annales de Chimie*, t. XLIII, p. 101; 1802.
(3) SERTURNER, cité dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 721, 4e édition; 1848. — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIII, p. 78; 1820.

l'acide sulfovinique aux éthers ordinaires aurait dû renverser sans retour, s'est conservée longtemps dans un grand nombre de livres et de Mémoires.

Un fait très-remarquable par sa généralité a été observé dans l'étude des sulfovinates. La capacité de saturation de l'acide sulfovinique est précisément la moitié de celle de l'acide sulfurique qu'il renferme, l'autre moitié se trouvant saturée, par suite de son union avec la matière organique; cette dernière remplace une portion de base équivalente. Le dernier résultat s'accorde d'ailleurs avec les opinions que Faraday avait émises relativement à la nature de l'acide sulfonaphtalique (1) : c'est l'origine de toutes les relations établies depuis entre la basicité des acides conjugués et celle des corps générateurs (2).

Depuis lors les acides conjugués se sont multipliés presque à l'infini : les uns, formés par l'union des oxacides bibasiques avec les alcalis hydrogénés et avec les alcools, sont analogues aux amides et aux éthers par leurs propriétés; ils sont de même aptes à reproduire aisément leurs générateurs, en fixant les éléments de l'eau. Les autres sont formés par l'union des oxacides les uns avec les autres (3), ou avec les aldéhydes, etc.; d'autres enfin résultent plus spécialement de l'union de l'acide sulfurique avec les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides, etc.; en un mot, avec presque toutes les matières organiques.

6. *Acides à fonction complexe.* — La notion des acides à fonction complexe est sortie, comme une déduction presque immédiate, de la découverte des alcools polyatomiques. Chacun de ces alcools en effet est susceptible de reproduire et d'accumuler sur lui seul plusieurs des réactions d'un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 164; 1827.

(2) GERHARDT, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 102; 1844. — STRECKER, *Jahresb. von Liebig*, fur 1848, p. 609. — Voir aussi ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 354; 1860.

(3) Acides doubles de GERHARDT.

alcool ordinaire, et par suite plusieurs fonctions chimiques (1). Tels sont les acides-alcools, les acides-éthers, les acides-aldéhydes et même les acides-alcalis. Ces conséquences de la théorie générale ont été vérifiées par l'expérience.

Dès 1859, M. Wurtz (2) a distingué dans l'acide lactique la basicité de l'atomicité : expression un peu obscure, que le nom d'acide-alcool résume, à mon avis, d'une façon plus heureuse.

La classification générale des acides organiques, telle que nous la concevons aujourd'hui, est la conséquence de ces découvertes et interprétations synthétiques (3).

7. *Acides et composés incomplets.* — On désigne ainsi les corps qui peuvent s'unir par addition et combinaison intégrale à l'hydrogène, au chlore, aux hydracides, etc. Leur théorie se rattache aux notions générales de la saturation en chimie organique, notions qui seront développées ailleurs ; mais il importe de rappeler ici que l'attention a commencé à se porter sur ce point, surtout à la suite des travaux de M. Kekulé sur les acides incomplets, tels que les acides fumarique, itaconique, etc. (4).

8. *Acides faibles et acides forts.* — Les alcools ne sont pas seulement susceptibles de s'unir aux acides pour former des éthers et d'éprouver les réactions variées qui les distinguent des autres fonctions chimiques : ils manifestent aussi une certaine aptitude à se combiner avec les bases, pour former des alcoolates, composés comparables aux sels, surtout aux sels formés par les acides que l'on est convenu d'appeler faibles. L'étude thermique de la formation des alcoolates a

(1) Voir plus loin, d'après ma *Chimie organique fondée sur la Synthèse;* et mes *Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société Chimique*, en 1862, p. 214-223.

(2) *Ann. de Ch. et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 161 ; 1860, et t. LXIII, p. 101 ; 1861.

(3) Voir mon *Traité Elémentaire de Chimie organique*, p. 427.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 368; 1861 — t. LXV, p. 117; 1862.

conduit à une définition plus précise des acides faibles eux-mêmes (1). En effet cette étude montre que les sels formés par l'union des bases alcalines et des alcools, ou des acides faibles, éprouvent de la part de l'eau qui les dissout une décomposition progressive, laquelle s'accroît avec la proportion de l'eau ; tandis que les sels des mêmes bases unies aux acides forts ne sont pas décomposés par l'eau d'une manière appréciable. On possède donc aujourd'hui un signe précis pour caractériser les acides forts et les acides faibles.

Les acides organiques à fonction complexe offrent ceci de particulier, que les équivalents de base successivement combinés avec un même acide le sont à des titres différents; l'un par exemple répond au caractère acide proprement dit, l'autre au caractère d'alcool, ou d'aldéhyde : or ces divers équivalents peuvent être distingués par les épreuves thermiques. C'est ainsi que l'on parvient à de nouvelles notions, empruntées à la chimie organique, et qui peuvent être étendues aux acides minéraux.

III

AMIDES ET DÉRIVÉS AZOTÉS.

1. Les principes naturels azotés, d'origine organique, ne perdent point immédiatement leur azote, lorsqu'on les soumet à l'action des alcalis ; cependant, sous l'influence d'un contact prolongé et surtout d'une température élevée, tout l'azote finit en général par se dégager sous forme d'ammoniaque. Ces phénomènes établissent entre les sels ammoniacaux et les principes organiques azotés certains rapprochements, et en même temps certaines différences essentielles. En effet,

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 289, et p. 433 ; 1873.

lorsque ces principes perdent leur azote sous forme d'ammoniaque, ils semblent se comporter comme les sels ammoniacaux ; mais ils s'en distinguent parce qu'ils ne dégagent point cette ammoniaque immédiatement. Bref, les propriétés de l'ammoniaque qui entre dans la constitution des principes azotés sont dissimulées ; de la même manière que l'on verra bientôt les propriétés des acides dissimulées dans les éthers.

Ces phénomènes avaient été observés dès le siècle dernier; mais ils sont demeurés pendant longtemps obscurs et inexpliqués, parce qu'aucun composé minéral ne présentait de propriétés analogues. Cependant, l'urée et les composés du cyanogène fournirent les premiers exemples de principes artificiels appartenant à la même catégorie. Mais le lien précis de tous ces phénomènes et leur interprétation véritable n'ont point été établis avant les expériences de M. Dumas sur l'oxamide (1). Voici les principaux résultats de ces expériences fondamentales.

L'oxamide est une matière solide et volatile, que l'on obtient en distillant l'oxalate d'ammoniaque ; sa composition est telle, qu'elle peut se représenter par l'oxalate d'ammoniaque privé des éléments de l'eau. L'oxamide, traité à froid par les bases, ne régénère ni acide oxalique ni ammoniaque : il ne précipite point les sels de chaux : ce n'est donc ni un sel ammoniacal, ni un oxalate. Loin de là : l'oxamide se comporte en apparence comme une matière privée d'affinités caractéristiques. Cependant, si l'on prolonge l'action des bases, surtout à la température de l'ébullition, l'oxamide finit par fixer de nouveau les éléments de l'eau : l'acide oxalique régénéré s'unit à la base, et l'ammoniaque se dégage. Ainsi reparaissent l'acide et l'alcali, jusque-là demeurés, pour ainsi dire, latents dans le composé.

L'oxamide et le benzamide, autre corps formé bientôt

(1) *Ann. de Ch. et de Physique*, 2e série, t. XLIV, p. 129; 1830.

après (1) et par une méthode également générale, sont devenus les types d'une classe nombreuse de composés organiques, qui comprennent à la fois des corps naturels et des corps artificiels. Tout acide uni à l'ammoniaque peut, en perdant ensuite les éléments de l'eau, donner naissance à un ou à plusieurs de ces amides. La découverte de l'acide oxamique (2), produit par la décomposition ignée du bioxalate d'ammoniaque, et celle des acides amidés qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les acides anhydres (3) bibasiques, ont généralisé les idées relatives aux amides. Enfin la découverte des nitriles (4), c'est-à-dire des sels ammoniacaux complétement privés d'oxygène par voie de déshydratation, a montré les limites de cet ordre de phénomènes, en même temps qu'elle établissait des liens inattendus entre les nitriles et les éthers cyanhydriques (5).

2. *Alcalamides.* Non-seulement tout sel ammoniacal peut être changé en amide ; mais il en est de même des sels formés par un alcali hydrogéné quelconque. La découverte des anilides (6), composés résultant de l'union de l'aniline et des oxacides avec élimination d'eau, a été l'origine de cette généralisation nouvelle des idées relatives aux amides. On a même obtenu les nitriles formiques des alcalis hydrogénés, lesquels constituent des corps isomères des anciens éthers cyanhydriques (7).

(1) LIEBIG et WOHLER, *Recherches sur l'essence d'amandes amères;* 1831.

(2) BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 93 ; 1842.

(3) LAURENT, *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 436; 1844.

(4) Benzonitrile : FEHLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 91, 1844. — Valéronitrile : SCHLIEPER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 1 ; 1846.

(5) DUMAS, LEBLANC et MALAGUTI, *Comptes-rendus*, t. XXV, p. 442, 474 et 658 ; 1847. — FRANCKLAND et KOLBE, *Annalen der Chemie and Pharmacie*, t. LXV, p. 292 ; 1848.

(6) GERHARDT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. IX, p. 405, 1846, et t. X, p. 5.

(7) GAUTIER, *Comptes Rendus*, t. LXV, p. 468 et 862; 1867. — HOFMANN, même volume, p. 335, 389.

3. *Amides complexes.* La théorie même de ces alcalis hydrogénés se rattache à celle des amides : en effet on a également préparé des amides véritables, en combinant l'ammoniaque avec les alcools et les aldéhydes, toujours avec élimination des éléments de l'eau : les corps ainsi formés jouissent souvent de propriétés alcalines très-prononcées. Remarquant enfin que l'on peut unir à leur tour aux acides les amides alcalins et produire des sels, puis, en déshydratant ceux-ci, obtenir des amides d'une nouvelle espèce ; dérivés des amides primitifs, ainsi qu'il vient d'être dit, au même titre que ceux-ci dérivent de l'ammoniaque, on a été conduit à envisager l'existence de certaines classes d'amides produits par l'union simultanée d'un seul équivalent d'ammoniaque avec plusieurs équivalents successifs de composés oxygénés, acides, alcools, etc. Tels sont les amides complexes : Gerhardt a exposé tout un ensemble de procédés généraux destinés à leur formation (1). M. H. Schiff s'est attaché surtout dans ces derniers temps aux amides qui dérivent des aldéhydes (2).

C'est ainsi que la catégorie des amides a toujours été se généralisant davantage; il est probable aujourd'hui qu'elle embrasse l'ensemble des composés naturels azotés : opinion qui peut être regardée comme démontrée depuis les derniers travaux de M. Schützenberger sur l'albumine. Un autre fait augmente encore l'intérêt qui s'attache à leur étude : les amides ont été découverts d'abord en chimie organique ; mais des composés semblables peuvent aujourd'hui être formés avec les acides minéraux, toujours en vertu des mêmes méthodes générales : c'est un exemple remarquable de l'extension des idées de la chimie organique à la chimie minérale.

(1) Gerhardt et Chiozza, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 129; 1856.
(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 330; 1868, et *passim*, 1864-1873.

L'ammoniaque n'est pas le seul composé minéral de l'azote qui engendre des dérivés importants en s'unissant aux principes organiques : tous les autres composés azotés et spécialement les acides azoteux et azotique donnent aussi naissance à des combinaisons remarquables. Ces corps appartiennent à trois catégories principales, savoir les éthers, les dérivés nitrés et les dérivés azoïques.

4. *Ethers*. On obtient des éthers véritables, par l'association d'un alcool et d'un acide oxygéné de l'azote : soit, par exemple, les éthers azoteux, connus dès le siècle dernier, et les éthers azotiques (1) ; ou bien encore la poudre coton ou pyroxyle (2), la mannite nitrique, la nitroglycérine. Ces derniers corps découverts vers 1846, ont été les objets d'une multitude de recherches à cette époque ; mais la vraie constitution n'en a été éclaircie qu'à la suite des découvertes relatives aux alcools polyatomiques. En effet tous ces corps sont des éthers ; l'eau et les alcalis les décomposent et reproduisent l'acide et l'alcool générateurs. Enfin, ces éthers azotiques, de même que les autres éthers, sont engendrés avec un faible dégagement de chaleur (3) ; de telle sorte que l'énergie de leurs composants, conservée presque intégralement, se manifeste au plus haut degré, lorsque l'on détermine la combustion interne du composé en provoquant la réaction de l'oxygène de l'acide sur l'hydrogène et le carbone de la base. De là résultent les propriétés explosives si remarquables de cette catégorie de composés.

5. *Dérivés nitrés*. La réaction des acides azotique et azoteux sur les carbures d'hydrogène, opérée dans d'autres

(1) *Ether méthylazotique*, DUMAS et PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 37 ; 1835. — *Ether azotique de l'alcool ordinaire*, MILLON, *Même Recueil*, 3e série, t. VIII, p. 233; 1843.

(2) SCHONBEIN, *Comptes Rendus*, t. XXIII, p. 612, 637, 678. — PELOUZE, p. 809 et 892, etc.

(3) BERTHELOT, *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXXIII, p. 260; 1871.

conditions, donne lieu aux dérivés *nitrés* (1) et *nitrosés*. Ces composés, souvent isomériques avec les éthers précédents (2) s'en distinguent surtout par le dégagement de chaleur, 6 à 8 fois aussi considérable, qui s'accomplit lors de leur formation (3). En raison de cette circonstance, les corps nitrés sont beaucoup plus stables que les éthers azotiques. En effet l'eau et les alcalis, mis en présence de ces corps, ne fournissent plus l'énergie suffisante pour les dédoubler régulièrement dans leurs générateurs. Cependant l'aptitude explosive des corps nitrés est encore considérable, bien que leur tendance à éprouver une combustion interne, ainsi que la violence de l'explosion qui en résulte, sont moindres que pour les éthers isomères.

6. *Dérivés azoïques*. Un troisième groupe, celui des dérivés azoïques, résulte de l'association des éléments de l'ammoniaque avec les éléments azotiques ou azoteux dans un même composé : ce sont des corps comparables à l'azotite d'ammoniaque, et qui se décomposent de même très-aisément en dégageant de l'azote, souvent même avec explosion; par suite de la réaction interne du résidu azoteux sur le résidu ammoniacal qui concourent à les former. Ce groupe de composés azotés a été l'objet d'études nombreuses et approfondies de la part de M. Griess (4).

IV

ALCALIS

La découverte des alcalis végétaux, faite il y a soixante ans, frappa au plus haut degré l'attention générale. On con-

(1) MITSCHERLICH, cité à la page 95.
(2) MEYER et STUBER, *Dérivés Nitrés de la série grasse*, *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XVIII, p. 74; t. XVII, p. 354; 1872.
(3) BERTHELOT, *loco citato*, p. 263.
(4) *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 77; 1859 — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 1, 1861; t. CXIII, p. 201, 1860; t. CXXI, p. 257, 1862; t. CXXXVII, p. 39, 1866, etc., etc.

naissait depuis longtemps les propriétés éminemment actives ou vénéneuses de l'opium, du quinquina, des sucs de l'ellébore, de l'aconit, du tabac, de la ciguë, de la fève de Saint-Ignace et d'un grand nombre d'autres substances végétales, employées pour la plupart en médecine. Mais la nature des principes immédiats auxquels sont dues de telles propriétés demeurait inconnue; lorsque, en 1816, Sertürner découvrit que l'on pouvait extraire de l'opium une substance cristallisée, la morphine, douée de propriétés semblables à celles de l'ammoniaque et des alcalis minéraux, apte à bleuir le tournesol et à former avec les acides des sels parfaitement définis. C'est le premier alcali organique connu ; il est formé de quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. L'action physiologique de l'opium réside en grande partie dans la morphine qu'il renferme. Cette découverte, d'abord contestée, puis démontrée sans réserve possible, excita vivement l'étonnement des chimistes et dirigea leur attention sur la recherche des principes analogues contenus dans un grand nombre de sucs végétaux. Bientôt les principes actifs et vénéneux des Strychnées, du *Veratrum album* et des Quinquinas furent isolés par MM. Pelletier et Caventou : ces principes étaient également des alcalis puissants, aptes à s'unir avec les acides; tous étaient azotés et de nature quaternaire.

La voie ouverte, les recherches s'y multiplièrent. Après la morphine, la strychnine, la brucine, la vératrine, la quinine, la cinchonine, vinrent l'aconitine, principe actif de l'aconit; l'atropine et la solanine, principes actifs des Solanées; la caféine, principe actif du thé et du café; la nicotine, principe actif du tabac; la conine, principe actif de la ciguë : ces deux dernières bases sont exemptes d'oxygène. On découvrit encore un nombre considérable d'alcalis analogues, tous formés de carbone, d'hydrogène, d'azote, et presque toujours d'oxygène. Tous ces alcalis saturent les acides et forment des sels définis, généralement

cristallisables, dont la composition est semblable à celle des sels ammoniacaux. Les points essentiels qui viennent d'être signalés ont été établis par l'analyse de ces alcalis et par la détermination de leurs équivalents : double objet de recherches, qui fut poursuivi d'abord par MM. Dumas et Pelletier, puis par Liebig, par M. Regnault, et depuis par un grand nombre des chimistes les plus habiles.

L'étude analytique des actions que ces alcalis éprouvent de la part des agents chimiques a également été l'objet de nombreuses expériences, parmi lesquelles on doit citer surtout celles de M. Wôhler (1) sur la narcotine, les travaux de M. Anderson (2), enfin les résultats plus récents relatifs au dédoublement du pipérin (3), de l'atropine, de la cocaïne, etc. (4). Mais cette étude présente des difficultés extrêmes et son peu d'avancement jette encore quelque incertitude sur les formules de la plupart des bases végétales; c'est le principal obstacle aux recherches synthétiques dont elles pourraient devenir l'objet.

Cependant on est déjà arrivé sous ce rapport à certaines notions générales d'un grand intérêt, relativement à la formation des bases organiques. En effet, après avoir reconnu l'existence des alcalis organiques naturels, on fut conduit à chercher à former artificiellement des composés analogues. Unverdorben (5) découvrit le premier l'existence de substances alcalines artificielles : ce sont des bases volatiles, douées de propriétés spéciales; elles sont contenues dans l'huile de Dippel, produit pyrogéné que l'on obtient en distillant les matières animales. Runge trouva bientôt d'autres

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 1 ; 1844.
(2) Même recueil, t. LXXXVI, p. 179 ; 1852. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 101 ; 1856.
(3) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 317; 1858. — BABO et KELLER, dans *Jahresbericht von Kopp, für* 1857; p. 413. — Voir aussi FITTIG et REMSEN, cités plus loin.
(4) LOSSEN, cité plus loin.
(5) 1826.

alcalis organiques dans l'huile du goudron de houille; ces alcalis sont encore formés artificiellement. Mais les alcalis de l'huile de Dippel et ceux du goudron de houille furent décrits d'abord sans être analysés; leur origine est d'ailleurs obscure, parce qu'elle est tirée d'un mélange complexe de principes mal déterminés. Aussi leur découverte n'éveilla point d'abord l'attention. Néanmoins, en 1840, Fritzsche réussit à produire dans des conditions plus précises l'un de ces alcalis, l'aniline, c'est-à-dire un corps identique avec l'une des bases d'Unverdorben et de Runge. Il obtint cet alcali en distillant avec de la potasse une substance définie, l'indigo; il établit la composition de l'aniline et détermina avec exactitude la filiation qui la rattache au principe dont elle dérive.

Déjà M. Wohler était parvenu à former synthétiquement l'urée par la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide cyanique (1) : l'urée est une substance apte à s'unir aux acides comme les alcalis; elle mérite d'autant plus d'intérêt, qu'elle se rencontre à l'état normal dans l'urine des animaux. Cette synthèse importante avait été suivie par la production de plusieurs alcalis artificiels (2), formés également au moyen des composés qui dérivent du cyanogène.

Les recherches de divers chimistes sur l'essence de moutarde, celles de Laurent, celles de MM. Fownes, Liebig et Wohler (3), relatives à l'action de l'ammoniaque sur quelques aldéhydes, multiplièrent les alcalis artificiels, et tendirent à les rattacher de plus en plus à l'ammoniaque, comme à leur principe générateur.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 330; 1828.

(2) Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. X, p. 18; 1834; t. XXVI, p. 187; 1838. — *Voir* aussi les découvertes de M. Wurtz sur les urées composées, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 414; 1851.

(3) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 306; 1846. Sur l'amarine. — Fownes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 363; 1845, même sujet. — Liebig et Wohler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 1; 1847.

Toutefois aucune méthode générale ne présidait à ces formations; on les avait réalisées par des procédés ingénieux et délicats, mais spéciaux à chaque cas individuel. Tout ce que l'on pouvait dire, c'est que les alcalis organiques renferment tous de l'azote, et que le concours de l'ammoniaque, libre ou naissante, paraît nécessaire à leur génération.

La première méthode générale et féconde propre à former des alcalis, suivant une loi régulière, au moyen de principes exempts d'azote et surtout au moyen des carbures d'hydrogène, a été découverte par M. Zinin (1), en 1842. Elle repose sur les faits suivants : Un grand nombre de substances organiques, la plupart des carbures d'hydrogène en particulier, peuvent échanger une portion de leur hydrogène contre les éléments de l'acide hyponitrique. Par là se forment des composés nitrés. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, les éléments nitriques contenus dans ces composés se transforment dans les éléments de l'ammoniaque, conformément à une réaction bien connue en chimie minérale. Le composé nouveau qui résulte de cette métamorphose est doué en général de propriétés alcalines. Ainsi, par exemple, la benzine a pu être changée successivement en benzine nitrée, puis en aniline; la naphtaline est devenue de la naphtaline nitrée, puis de la naphtalidine, etc. Un tel procédé général de formation montre clairement quels liens existent entre l'ammoniaque et les alcalis artificiels qui dérivent des carbures d'hydrogène ou des substances analogues. Elle permet de préparer une multitude d'alcalis artificiels; mais aucun de ces corps n'a encore été trouvé identique avec un alcali naturel.

Les recherches de M. Hofmann sur la possibilité de substituer le chlore, le brome, l'iode, les éléments hyponitriques à l'hydrogène, dans l'aniline, sans lui enlever ses propriétés alcalines; celles du même savant sur la formation, au moyen

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIV, p. 283; 1842.

de l'aniline, de divers alcalis dérivés du cyanogène et semblables à ceux auxquels l'ammoniaque peut donner naissance, ont encore étendu le champ de ces formations.

Mais la première indication d'une méthode nouvelle propre à rattacher la production des alcalis, non plus aux carbures, mais aux alcools, est due à M. P. Thenard (1). En cherchant à produire des composés phosphorés analogues au cacodyle, substance arséniée dont il sera question plus loin, ce savant découvrit la formation de divers alcalis particuliers nouveaux. Ces alcalis se distinguaient de tous ceux qui avaient été obtenus jusque-là, par deux propriétés dignes d'un haut intérêt. D'abord ils ne renferment pas d'azote, mais du phosphore. Le trait suivant est plus remarquable encore : ces alcalis artificiels sont engendrés par un alcool, à savoir l'alcool méthylique; on les obtient d'ailleurs en vertu d'un procédé régulier et au moyen de son éther chlorhydrique. L'un d'eux répond à la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène phosphoré avec 1 équivalent d'alcool méthylique; un autre, à la combinaison de 1 équivalent du même hydrogène phosphoré avec 3 équivalents du même alcool méthylique. Ces faits inattendus, la méthode simple et précise qui présidait à la formation des alcalis dont il s'agit, enfin la similitude de formule et de condensation qui existe entre l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, faisaient pressentir la production de substances analogues avec le dernier corps.

Deux années plus tard, M. Würtz réalisa cette importante découverte, en distillant avec de la potasse l'éther cyanique, c'est-à-dire un corps qui renferme à la fois les éléments prochains de l'ammoniaque et ceux de l'alcool. Il reconnut la formation d'un alcali nouveau, très-intéressant en raison du caractère direct des relations qu'il présente à l'égard des alcools. En opérant de même avec les autres alcools,

(1) *Comptes rendus*, t. XXI, p. 144; 1845; et t. XXV, p. 892; 1847.

M. Würtz obtint la méthylammine et l'amylammine (1). A chaque alcool répond un alcali particulier, facile à former suivant la même réaction générale. Ces corps sont les amides des alcools ; ils sont engendrés d'après la même loi que les éthers composés, dont ils se distinguent par l'union plus intime de leurs éléments. Les bases nouvelles présentent avec l'ammoniaque les analogies les plus frappantes, non-seulement au point de vue de leurs formules, mais aussi de leurs propriétés physiques et chimiques. Ces alcalis ont d'autant plus d'importance, qu'ils n'ont point tardé à être retrouvés dans beaucoup de réactions, où leur existence avait été d'abord méconnue.

Les liens féconds que ces expériences établissent entre les alcools et les alcalis organiques n'ont point tardé à recevoir une généralisation tout à fait inattendue et d'une importance fondamentale, tant par la multitude des composés auxquels elle donne naïssance, que par les indications qu'elle fournit relativement à la constitution des alcalis organiques naturels. M. Hofmann, reprenant les éthers à hydracides, déjà mis en œuvre par M. P. Thenard, fit réagir l'ammoniaque sur ces éthers et obtint tout d'abord les alcalis formés par M. Würtz. Ce qui distingue cette réaction de la précédente, et ce qui lui a donné une fécondité imprévue, c'est qu'elle se produit par le concours de l'ammoniaque libre ; circonstance qui permet de tenter la même réaction, non plus seulement avec l'ammoniaque, mais avec tout autre corps analogue, doué de propriétés alcalines. C'est en effet ce que M. Hofmann a réalisé. Reprenant l'éthylammine, c'est-à-dire l'alcali obtenu par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'ammoniaque, il l'a fait agir à son tour sur l'éther bromhydrique, et il a formé, suivant la même loi, un alcali nouveau, la diéthylammine, dérivée de 2 équivalents d'alcool. Au lieu de faire agir l'éthylammine,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 443 ; 1849.

on peut employer vis-à-vis de l'éther bromhydrique toute autre base analogue, telle que la méthylammine ou l'aniline (phénolammine); on forme ainsi des alcalis nouveaux, qui résultent de l'union de l'ammoniaque, non plus avec 2 équivalents d'un même alcool, mais avec deux alcools différents. Ce n'est pas tout : répétant encore l'action de la diéthylammine sur l'éther bromhydrique, on obtient la triéthylammine, c'est-à-dire un alcali dérivé de 3 équivalents d'alcool. Au lieu de triéthylammine, on peut préparer des alcalis résultant de l'union de l'ammoniaque avec deux et trois alcools distincts (méthyléthylammine), etc.

En voyant les éthers bromhydrique et iodhydrique s'unir ainsi à un alcali, quel qu'il soit, avec formation d'un alcali nouveau, dérivé du premier par la fixation des éléments alcooliques, on pouvait se demander si cette faculté demeure la même, quel que soit déjà le degré de complication de l'alcali employé dans la réaction; ou bien si le phénomène présente une limite, au delà de laquelle la réaction devient impossible ou change de nature. C'est le dernier phénomène qui s'est réalisé, toujours d'après les expériences de M. Hofmann. En effet, si l'on traite l'éther iodhydrique par un alcali tertiaire, par la triéthylammine par exemple, la combinaison s'opère encore : en apparence, suivant la même formule que les précédentes. Mais lorsque l'on essaye de décomposer par la potasse le composé obtenu, dans l'intention d'en extraire un alcali pareil à la triéthylammine, on ne réussit plus. A la vérité, l'oxyde d'argent s'est trouvé plus efficace et il a donné naissance à un composé alcalin; mais le nouveau corps n'est point un alcali volatil, exempt d'oxygène; ses caractères s'écartent complétement de ceux des alcalis successifs qui ont précédé sa formation. En effet, le dernier alcali est une base oxygénée, fixe, extrêmement soluble dans l'eau, déliquescente, attirant l'acide carbonique de l'air, en un mot, comparable à la potasse par son énergie chimique, par la manière dont elle se comporte vis-à-vis

des acides, et par la plupart de ses propriétés. Cette base résulte de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque et de 4 équivalents d'alcool. Elle marque la limite du genre de combinaison qui donne naissance aux alcalis composés.

Après avoir découvert cet ensemble de réactions et de phénomènes généraux, M. Hofmann l'a formulé à l'aide d'un système symbolique très-ingénieux. Rapprochant les trois premiers alcalis de l'ammoniaque, et le quatrième de l'oxyde d'ammonium, il a montré comment la proportion d'hydrogène contenue dans l'ammoniaque et dans l'oxyde d'ammonium, réglait le nombre d'équivalents d'alcools qui concourent à former les quatre classes d'alcalis artificiels ; c'est cette proportion même qui détermine les limites nécessaires de la combinaison.

La découverte des alcools polyatomiques a généralisé la théorie, et conduit aussitôt M. Hofmann à former des polyammines (1), et M. Wurtz, à obtenir les bases dérivées de l'oxyde d'éthylène diversement condensé (2). La synthèse de deux alcalis complexe d'origine animale, la sarcosine (3) et la neurine (4) ont été le fruit de ces nouvelles recherches. Signalons encore les études relatives aux bases et autres composés, qui dérivent de la réaction des aldéhydes sur les alcalis (5), les recherches sur les isomères de la toluidine (6), et surtout la série de travaux de M. Hofmann sur la rosaniline et les autres matières colorantes artificielles, de nature alcaline, qui dérivent par certaines réactions complexes des carbures benzéniques (7). Le même savant a encore montré

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII à LIV. 1859-1852.
(2) Même recueil, t. LIII, p. 338 ; 1861.
(3) Volhard, *Annalen der Chimie und Pharm.*, t. CXXIII, p. 261; 1862
(4) Baeyer, Même recueil, t. CXL, p. 306; 1866, t. CXLII, 321, 1867, et surtout Wurtz, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1015; 1867.
(5) H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 93, 1866.
(6) Rosenstiehl, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 193; 1872.
(7) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 428; 1862, — t. LVIII, p. 1131; 1864, etc., etc.

que le méthylaniline et les alcalis analogues se changent sous l'influence de la chaleur en toluidine, alcali d'une constitution plus simple, par suite d'une sorte de transposition moléculaire (1); phénomènes qui permettent à la substitution méthylée de dépasser les limites assignées par la théorie, en même temps qu'ils changent le caractère de cette substitution.

Malgré leur étendue, les résultats qui viennent d'être exposés ne comprennent jusqu'ici aucun alcali végétal; mais il est probable qu'ils pourront être portés loin. Déjà ils ont conduit à un premier essai de classification des alcalis naturels, suivant quatre groupes distincts : la nature propre de ces alcalis peut être assignée par l'expérience, en cherchant la limite d'aptitude à s'unir à l'éther iodhydrique que possède chacun d'eux.

Ces mêmes découvertes ont également donné lieu à la formation de substances d'un tout autre ordre et dont l'étude nous reporte à notre point de départ. En effet, MM. Cahours et Hofmann (2) ont préparé avec le phosphore des alcalis semblables à ceux de M. P. Thenard, engendrés suivant les mêmes méthodes générales et conformément aux mêmes lois de composition que les alcalis azotés. L'arsenic, l'antimoine, ont donné naissance à des alcalis analogues. Tous ces corps participent à la fois de la nature des alcalis azotés et de celle des radicaux métalliques composés, dont il va maintenant être question.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. IX, p. 1060; 1871, — t. X, p. 1021.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 5, 1857, t. LXII, p. 385; 1861.

V

RADICAUX COMPOSÉS

L'existence des radicaux composés, c'est-à-dire de substances composées, susceptibles de se combiner avec l'oxygène, le soufre ou les métaux, à la manière des corps simples eux-mêmes, a été soupçonnée dès les débuts de la chimie moderne. L'oxygène était alors regardé comme l'élément comburant par excellence ; les autres corps simples étaient tous assimilés à des radicaux combustibles ; tous les acides résultaient de l'union de ces radicaux avec l'oxygène. En conséquence de ces idées, les propriétés acides de certains principes végétaux ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, furent expliqués par l'union de l'oxygène, non plus avec un groupe simple, mais avec un groupement hydrocarboné binaire ou même ternaire : ce groupement composé jouait un rôle de radical oxydable et acidifiable.

Cette manière de voir a été adoptée et précisée par Berzelius (1), qui a essayé de l'identifier avec la théorie électrochimique. Depuis elle a été soutenue également par Liebig et par beaucoup d'autres chimistes. Liebig a même défini la chimie organique : « la chimie des radicaux composés (2). » On voit quel intérêt historique présente l'étude des radicaux composés. Quel que puisse être leur rôle définitif dans l'avenir, on ne saurait contester l'influence que les travaux suscités à leur occasion ont exercée sur les développements de la chimie organique.

(1) *Voir* sur ce point BERZELIUS, *Traité de Chimie*, t. V, p. 29, traduction française ; 1849.

(2) LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 1, traduction française ; 1841.

L'histoire de la science conduit à distinguer deux genres de radicaux, essentiellement différents par leurs propriétés et par le rôle qu'ils jouent dans la formation des séries générales. Les uns, tels que le cyanogène et le cacodyle, sont des radicaux réels, isolables, doués de propriétés semblables à celles des corps simples. Ils donnent naissance à des composés binaires et ternaires, comparables à ceux de la chimie minérale : aussi leurs caractères n'ont-ils jamais été contestés. Les autres radicaux au contraire, tels que l'éthyle, l'amide, l'acétyle, le benzoïle, etc., ne possèdent point les propriétés des corps simples véritables ; ils n'engendrent ni oxydes basiques, ni sels proprement dits. Aussi leur importance dans la science n'a-t-elle jamais cessé d'être révoquée en doute ; la manière même de les comprendre a varié à plusieurs reprises.

Commençons par les radicaux composés que tout le monde admet.

Le cyanogène a fourni le premier et jusqu'ici le seul exemple avéré d'un radical composé, comparable au chlore et aux métalloïdes. La connaissance de la nature réelle de ce corps, celle de ses propriétés, de son aptitude à s'unir aux métaux pour former des cyanures, semblables aux chlorures ; avec l'hydrogène, pour former de l'acide cyanhydrique, semblable à l'acide chlorhydrique ; avec le chlore, pour former du chlorure de cyanogène, etc. ; bref la théorie du cyanogène, envisagé comme radical composé, est due à Gay-Lussac (1). L'acide cyanique a été découvert par M. Wöhler (2), et l'étude des métamorphoses des composés cyaniques (3) a donné lieu à une vaste famille de dérivés, dont la théorie se rattache en partie à celle du cyanogène, en partie à celle des amides (4).

(1) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 136 ; 1815.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXVII, p. 196. 1824.
(3) Voir surtout les travaux de M. LIEBIG.
(4) Voir mon *Traité Élémentaire de Chimie organique*, p. 549 ; 1872.

S'il n'existe qu'un seul exemple avéré d'un radical composé analogue aux métalloïdes, au contraire, le nombre des radicaux composés comparables aux métaux s'est extrêmement multiplié depuis quelques années. Tous ces corps sont formés par l'association des éléments hydrocarbonés avec un métal proprement dit, lequel communique à l'ensemble la plupart de ses propriétés fondamentales.

Le premier radical complexe de cette nature a été découvert par M. Bunsen. C'est le cacodyle. Voici dans quelles conditions il a été formé pour la première fois et quelles en sont les propriétés essentielles (1). En distillant un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, on avait depuis longtemps obtenu un liquide volatil, spontanément inflammable au contact de l'air, et renfermant de l'arsenic parmi ses éléments. C'est avec ce liquide que, par une série de traitements convenables, M. Bunsen est parvenu à former le cacodyle lui-même. Ce radical, composé de carbone, d'hydrogène et d'arsenic, est un liquide transparent, plus pesant que l'eau, incolore, visqueux, très-vénéneux. En s'unissant directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, il donne naissance à deux oxydes, à un acide, à plusieurs sulfures, à plusieurs chlorures, etc. Son protoxyde se combine aux acides et forme des sels ; son chlorure cède immédiatement au nitrate d'argent le chlore qu'il renferme. Ce même chlorure est décomposé par le zinc et par l'étain, avec régénération de cacodyle. Tous ces faits établissent l'existence d'un radical composé, analogue aux métaux, susceptible d'être isolé par les mêmes méthodes, apte à s'unir aux corps simples de la même manière.

Le cacodyle est demeuré pendant dix ans seul de son espèce, dans l'étude des substances organiques. Mais, depuis on a obtenu un grand nombre de radicaux métalliques analogues. Ces découvertes résultent des liens que le cacodyle

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e serie, t. VI, p. 167; 1842; t. VIII, p. 356; 1843.

présente vis-à-vis des alcools et qui avaient été indiqués dès l'origine par M. Bunsen. En effet, le cacodyle se rattache par sa composition aux dérivés de l'alcool méthylique, circonstance qui a conduit depuis à un mode de préparation beaucoup plus général. Il a suffi de prendre pour point de départ un éther proprement dit, tel que l'éther chlorhydrique ou l'éther iodhydrique, et de faire agir sur cet éther un radical simple combustible. M. P. Thenard découvrit cette méthode (1847), en étudiant les alcalis phosphorés; il en fit la première application, en préparant un composé semblable au cacodyle, mais dans lequel le phosphore jouait le même rôle que l'arsenic remplit dans le cacodyle lui-même. La même méthode fut bientôt appliquée à la préparation de radicaux composés, qui renferment des corps combustibles d'une tout autre nature, c'est-à-dire des métaux véritables. Le zinc (1), l'antimoine (2), l'arsenic, l'étain, le plomb, le mercure, le cadmium, le bismuth, le potassium, etc., enfin le tellure, le sélénium (3) et même le soufre (4) ont été ainsi combinés avec des éléments organiques et ont concouru à la formation d'une multitude de radicaux métalliques composés, analogues aux métaux simples, et dont le nombre augmente chaque jour.

Un groupe tout spécial est constitué par les corps qui dérivent de l'action directe des métaux alcalins sur certains carbures d'hydrogène, tels que l'acétylène, et par les composés qui résultent de l'action de ces mêmes carbures sur les dissolutions métalliques (5).

(1) Frankland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 214; 1849.

(2) Lowig et Schweizer, *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXV, p. 315; 1850.

(3) Wohler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 69; 1852.

(4) Œfelé, *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 105, 1864. — Dehn, *Annalen der Chemie und Pharm.* Supplément, t. IV, p. 82, 1865. — Cahours, *Comptes Rendus*, t. LX, p. 620 et 1147, 1865.

(5) Berthelot, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 385, 1866; et t. XII, p. 155, 1867.

La génération des radicaux et les limites qui président à leur formation, limites comparables à la saturation des métaux générateurs par les éléments simples, ont été précisées par les travaux de MM. Frankland, Baeyer (1) et surtout par ceux de M. Cahours (2).

Citons encore les travaux patients et systématiques de M. Friedel sur les dérivés organiques du silicium, comparés à ceux du carbone (3); ainsi que l'intervention du zincéthyle, employé par un grand nombre de chimistes dans la formation synthétique d'une multitude de composés, tels que les carbures d'hydrogène, les acétones, les alcools tertiaires, les acides organiques, etc.

A côté des radicaux véritables, dont nous venons de retracer l'histoire, les chimistes ont poursuivi l'étude des radicaux fictifs, tels que l'éthyle, l'amide, le méthyle, etc. La conception des radicaux de ce genre n'était à l'origine qu'une simple variante de la théorie des éthers et de celle des amides : elle proposait d'assimiler l'alcool à un hydrate basique, l'éther hydrique à un oxyde, les éthers composés à des sels; elle comparait les amides aux acides anhydres. De là des notations, souvent fort élégantes, et de nombreux travaux suscités par la discussion de ces théories. Mais en réalité les propriétés des amides ne présentent rien de commun avec celles des acides anhydres, et nous verrons plus loin que l'alcool et les éthers sont des substances qui n'ont point d'analogues véritables en chimie minérale.

A l'origine on ne connaissait aucun corps qui répondît aux formules des radicaux précédents : on était dès lors autorisé jusqu'à un certain point à expliquer les divergences qui existaient entre les faits et la théorie par le défaut de stabilité de ces prétendus radicaux. Mais, depuis, on a réussi à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 257; 1858.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 257; 1861
(3) *Comptes Rendus*, t. LVI, p. 590, 1863; t. LXIV, p. 1295 et p. 1841, 1867, — t. LXX, p. 1407, 1870, etc., etc.

obtenir par des méthodes fort ingénieuses plusieurs d'entre eux, tels que l'éthyle, le méthyle, etc. (1). Or il s'est trouvé que ces composés ne jouissent point des propriétés des radicaux qu'ils sont censés représenter. Entre eux et l'ensemble des composés que leurs formules sembleraient y rattacher, il n'existe d'autres liens que ces formules mêmes; mais les prétendus radicaux ne sont point les composés à l'aide desquels on peut former méthodiquement tous les autres. C'est pourquoi la plupart des chimistes, qui sont restés fidèles à la théorie des radicaux, regardent aujourd'hui les corps dont il s'agit et qui figurent dans les formules, comme essentiellement distincts des corps réels qui possèdent la même composition. Leur opinion à cet égard est exprimée avec une grande netteté par ces paroles de Gerhardt (2) : « Je prends, dit-il, l'expression de *radical* dans le sens de « rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé. »

On voit que les radicaux employés dans les formules des éthers et des amides ne sont plus regardés maintenant que comme des êtres purement symboliques et imaginaires. Du reste, ces opinions ont été étendues par leurs auteurs à la chimie minérale elle-même. Leur application à cette science mérite d'être rappelée ici, parce qu'elle est des plus caractéristiques. Aux radicaux simples ordinaires, tels que le soufre, l'azote, le phosphore, etc., que l'on a coutume d'envisager en chimie minérale, on a voulu substituer, par une conséquence inévitable des mêmes idées (3), des radicaux composés, correspondants à ceux de la chimie organique, tels que le sulfuryle, le nitryle, l'azotyle, le phosphoryle, etc. Ainsi, par un retour étrange, après être partis de l'idée des corps simples minéraux pour l'étendre à la chimie organique en la généralisant, les partisans de la théorie des radicaux

(1) Frankland et Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 269; 1848. — Frankland, même Recueil, t. LXXI, p. 171; 1849.

(2) *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 568; 1856.

(3) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 601; 1856.

en étaient venus à supprimer, même en chimie minérale, les corps simples véritables dans l'interprétation des phénomènes. Ce n'est pas le premier exemple, dans l'histoire des sciences, d'un système qui, se substituant à la série réelle des phénomènes reconnus par l'expérience, avec la prétention de les simplifier, mais, poussé par une suite fatale de déductions logiques, arrive enfin à détruire ses propres fondements.

Cette contradiction a amené dans les opinions des chimistes une évolution nouvelle, qui fait remonter toute l'interprétation jusqu'aux propriétés supposées des éléments eux-mêmes, envisagés comme mono-atomiques, bi, tri ou tétratomiques. On y reviendra plus loin.

VI

ALCOOLS ET ÉTHERS.

Les substances artificielles, dont on a exposé jusqu'ici la formation, représentent les mêmes fonctions générales que les composés minéraux, c'est-à-dire celles de radicaux, d'acides, d'alcalis. L'analogie entre les substances organiques de cet ordre et les substances minérales correspondantes va plus loin encore : elle se retrouve jusque dans le mode d'après lequel les réactions s'accomplissent. En effet, tous les composés dont nous venons de parler manifestent immédiatement, soit par affinité simple, soit par affinité résultante, les propriétés caractéristiques des éléments minéraux qu'ils renferment. C'est par la fixation de l'oxygène sur des éléments hydrocarbonés que l'on constitue presque tous les acides organiques ; les alcalis participent des propriétés de l'ammoniaque qui sert à les produire ; c'est également aux métaux générateurs que les radicaux métalliques composés doivent leurs caractères les plus frappants. En définitive,

quelle que soit la variété de tous ces composés et la mobilité relative de leurs éléments, ils ne font que reproduire, dans des conditions plus délicates, les aptitudes fondamentales des éléments minéraux qui concourent à les former.

Il n'en est pas de même des substances dont on va maintenant retracer l'histoire, c'est-à-dire des alcools, des éthers, des aldéhydes, des carbures d'hydrogène, des matières sucrées, des corps gras neutres, etc. Tous ces corps jouissent de propriétés spéciales, aussi nettement définies que celles des composés précédents, mais d'un ordre tout nouveau et qui le plus souvent s'écarte entièrement des analogies proprement dites de la chimie minérale. Donnons quelques détails sur ce point capital. Les alcools, les carbures d'hydrogène, les matières sucrées sont neutres, à un titre tout différent des substances minérales : en général, ces corps ne manifestent point leurs affinités vis-à-vis des autres substances organiques par des actions subites et violentes. Un semblable caractère les éloigne tout d'abord de presque tous les composés minéraux et particulièrement des acides, des bases et des sels, tous corps dont les réactions réciproques sont immédiates et souvent énergiques. Cependant les principes organiques dont il s'agit peuvent aussi entrer en combinaison, soit entre eux, soit avec les acides. Ainsi prennent naissance les éthers et les corps gras neutres, tous composés formés par l'union d'un acide avec un principe organique et dans lesquels l'acide se trouve neutralisé. Mais les composés résultants ne jouissent point des propriétés ordinaires des sels proprement dits. En effet, ces composés ne se prêtent point à des dédoublements brusques, à des décompositions subites, comme les sels le font en général; on ne réussit guère à déplacer immédiatement l'acide qui est contenu, par un autre acide; ou bien à l'unir de suite avec une base minérale : bref, les éthers et les corps gras neutres ne manifestent qu'au bout d'un certain temps les affinités des acides qui ont concouru à les for-

mer. Les propriétés de ceux-ci sont en quelque sorte devenues latentes ; l'influence du temps et de conditions particulières est presque toujours indispensable pour les mettre en évidence. Ce sont là des phénomènes d'autant plus frappants, que les composés organiques dont il s'agit ne sont pas doués d'une stabilité absolue supérieure à celle des composés minéraux : au contraire, les affinités qui tiennent réunis leurs générateurs sont peu énergiques ; des influences très-faibles, celle de l'eau par exemple, suffisent pour les décomposer. Par là même, les corps dont il s'agit se prêtent plus facilement que les substances minérales aux métamorphoses chimiques qui s'opèrent au sein des êtres vivants. Bref, nous rencontrons ici tout un ordre de faits nouveaux, dont la nature propre imprime un cachet spécial à la chimie organique.

C'est par l'étude de l'alcool que l'on a débuté dans la longue série de découvertes qui ont conduit à ces résultats fondamentaux. Extrait du vin par les Arabes (1), et connu des alchimistes sous le nom d'*esprit ardent*, l'alcool a fixé de tout temps l'attention des expérimentateurs ; son étude a joué un grand rôle dans les premières explications des phénomènes chimiques, dans celle de la combustion principalement.

Bientôt on commença à soupçonner les transformations que les acides éprouvent, par le fait de leur mélange avec l'alcool ; on remarqua surtout l'atténuation de leurs propriétés actives qui en est la conséquence. C'est ce que témoigne l'emploi de semblables mélanges, connus en pharmacie sous les noms d'*esprit de nitre dulcifié*, d'*esprit de sel dulcifié*, ou eau tempérée de Basile Valentin (XVIe siècle), d'eau de Rabel (XVIIe siècle), d'élixir de vitriol, etc. La dé-

(1) Le mot *alcool* désignait à l'origine une substance extrêmement atténuée par voie chimique ou mécanique. *Alcooliser* une substance, c'était la mettre en poudre impalpable. Ce sens est conforme à l'étymologie arabe du mot alcool.

couverte des éthers ne tarda pas à manifester un nouveau progrès dans cette direction.

Le nom d'*éther* a été d'abord appliqué à un liquide très-volatil, doué d'une odeur suave et pénétrante, que l'on obtient en distillant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Déjà connu au XVIe siècle et décrit sous le nom d'*huile douce de vin* par Valérius Cordus, l'éther devint, dans le cours du XVIIIe siècle, l'objet des investigations d'un grand nombre de chimistes. A l'origine, on ne comprit point clairement quels liens précis unissent l'éther avec les corps sous l'influence desquels il prend naissance. Cependant on définit d'une manière exacte les conditions de sa formation, au moyen de l'alccol et de l'acide sulfurique ; on reconnut également que d'autres acides, tels que l'acide nitrique, l'acide marin (aujourd'hui acide chlorhydrique) et l'acide du vinaigre (acide acétique) étaient capables de former avec l'esprit-de-vin des liqueurs qui ont les propriétés essentielles de l'éther : seulement ces nouvelles substances diffèrent de l'éther proprement dit ou vitriolique par certaines propriétés qui sont particulières à chacune d'elles (1).

Les différences furent attribuées dès l'origine à la présence de quelque portion de l'acide primitif, retenu dans l'éther résultant. De là les noms d'éther acétique, d'éther marin, d'éther sulfurique ; les deux premiers conformes aux opinions actuelles, le dernier inexact, puisque l'éther proprement dit ne renferme aucun des éléments de l'acide qui sert à l'obtenir. Toutefois les opinions de ce temps étaient si vagues, si peu définies, les fondements de toute la chimie si imparfaitement reconnus, qu'il faudrait se garder d'assimiler trop étroitement à nos opinions celles de l'époque antérieure à la chimie pneumatique. Souvent les mêmes mots ne désignent plus les mêmes objets : un long usage en a graduellement changé l'ancienne signification. C'est ainsi que l'a-

(1) MACQUER, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 115; 1778.

cide retenu dans les éthers, d'après les opinions anciennes, participait bien des propriétés de l'acide générateur ; mais il intervenait aussi en vertu des idées relatives à l'acide universel, que l'on croyait être latent dans une infinité de composés. En l'absence de toute idée précise relativement à l'existence et aux caractères des principes définis, tous les éthers étaient regardés à cette époque comme des variétés de l'éther ordinaire.

Cependant Scheele (1) avait déjà commencé à énoncer des résultats plus exacts sur la formation et la constitution des éthers composés, lorsque les recherches de Thenard (2) et celles de Gehlen sur les éthers muriatique, acétique et nitreux fixèrent les idées et les amenèrent à une précision définitive. Ces trois éthers furent distingués les uns des autres avec exactitude ; les relations remarquables qui existent entre eux et les acides générateurs furent définis par Thenard.

On reconnut, non sans étonnement, que l'éther muriatique, quoique formé par la combinaison de l'acide muriatique (chlorhydrique) et de l'alcool, est cependant privé de toutes les propriétés caratéristiques des combinaisons muriatiques. Il ne précipite pas le nitrate d'argent ; il n'agit point sur la teinture de tournesol. Pour faire reparaître l'acide muriatique, il est nécessaire de détruire cet éther : sa combustion, par exemple, développe une grande quantité d'acide, qui retrouve dès lors l'aptitude à rougir le tournesol et à précipiter le nitrate d'argent. Jusqu'à ce moment l'acide était demeuré dissimulé, dans l'éther qu'il avait formé en s'unissant à l'alcool. Il s'y trouvait donc combiné tout autrement que dans les muriates (chlorures) ; il y existait de la même manière que les éléments de l'eau, ceux de l'acide carbonique et ceux de l'ammoniaque existent dans les ma-

(1) *Sammtliche Werke*, t. II, p. 303; 1793.
(2) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, 1806, 1809. — *Traité de Chimie*, 2e édition, t. I, p. 283, 270, 278; 1818.

tières animales. Il en est de même de l'éther acétique, formé avec le concours de l'acide acétique et dans lequel cet acide a cessé d'être manifeste. En effet cet éther, étant distillé avec la potasse, reproduit l'acide acétique et l'alcool, c'est-à-dire les deux corps générateurs.

Seul, l'éther ordinaire ne retient aucune trace de l'acide sulfurique employé à le former; circonstance qui doit faire disparaître le nom d'éther sulfurique, sous lequel il a été si longtemps désigné. Après avoir constaté cette différence, il devint nécessaire d'invoquer pour l'éther ordinaire une explication particulière : sa production fut alors attribuée par Fourcroy et Vauquelin à un phénomène de déshydratation, provoqué par l'acide sulfurique, et qui était, disaient-ils, accompagné par la séparation simultanée d'une portion du carbone de l'alcool (1). A la même époque remonte la découverte de l'acide sulfovinique (acide éthylsulfurique); c'est un composé d'alcool et d'acide sulfurique. Le dernier acide est dissimulé, au même titre que l'acide chlorhydrique dans l'éther correspondant; il ne manifeste plus son action, ni sur les sels de baryte, ni sur les sels de plomb, etc. Mais la nature propre de l'acide sulfovinique est demeurée longtemps controversée.

Quoi qu'il en soit, à la suite des travaux de Thenard relatifs aux éthers muriatique, nitreux, acétique, etc., les relations générales qui existent entre les éthers composés et les acides générateurs, ainsi que le caractère propre des combinaisons éthérées, se trouvèrent établies : un grand nombre d'idées nouvelles et très-importantes résultèrent de ces travaux. Nous en avons déjà signalé quelques-unes. Bornons-nous maintenant à faire remarquer la généralisation successive du mot éther. Appliqué d'abord à une substance unique et déterminée, il a fini par désigner toute une catégorie qui comprend aujourd'hui un nombre immense de prin-

(1) *Annales de Chimie*, t. XXIII, p. 203; 1797.

cipes définis; en effet, tout acide peut s'unir à l'alcool et former un éther correspondant. Parmi ces nouveaux composés, les uns conservent la volatilité et l'odeur pénétrante de l'éther ordinaire; les autres, découverts depuis, sont, au contraire, tout à fait fixes, inodores, et ne participent plus en apparence aux propriétés physiques de l'éther ordinaire. Ce n'est pas tout : le même nom d'éther a été également appliqué aux combinaisons que les acides forment avec un grand nombre de principes analogues à l'alcool, tels que l'esprit de bois, l'huile de pommes de terre, l'éthal, etc. C'est ainsi que le nom d'éther s'est trouvé peu à peu détourné de sa signification originelle; il a fini par désigner des composés, tels que le blanc de baleine, qui ne présentent pour ainsi dire aucune propriété commune avec le corps désigné autrefois sous la même dénomination. De semblables généralisations ont caractérisé dans tous les temps la nomenclature chimique, comme en témoigne l'origine des mots *sel*, *acide*, *alcali*, etc.

Les premières bases de la théorie véritable des éthers ayant été jetées, on ne tarda point à préciser davantage la relation qui existe entre l'alcool, l'éther ordinaire et les éthers composés. Gay-Lussac (1) comparant les analyses de Saussure et les densités gazeuses de l'alcool, de l'éther, du gaz oléfiant et de l'éther chlorhydrique, fut conduit à des rapprochements remarquables : il reconnut en effet que l'alcool et l'éther peuvent se représenter par de l'eau et du bicarbure d'hydrogène (gaz oléfiant); l'éther chlorhydrique se représente d'une manière analogue par de l'acide chlorhydrique et du bicarbure d'hydrogène, unis à volumes égaux.

Cette relation fut bientôt généralisée, d'abord par voie d'induction, puis par des expériences directes et précises. La découverte de l'éthal, de la cétine et la connaissance des relations exactes qui existent entre leurs compositions, con-

(1) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 311; 1815.

duisirent M. Chevreul (1) à regarder tous les éthers à oxacides comme susceptibles d'être représentés par l'union de l'hydrogène bicarboné avec les acides anhydres et les éléments de l'eau. Ici intervient une idée nouvelle, d'une grande importance et qui était demeurée jusque-là fort confuse. Elle est relative au rôle que l'eau joue dans la formation des éthers composés. En effet, lors de cette formation au moyen de l'alcool et d'un acide, les éléments de l'eau s'éliminent; au contraire, lors de la décomposition d'un éther par un alcali, la réapparition des mêmes générateurs est accompagnée d'une manière nécessaire par la fixation des éléments de l'eau. Par là s'expliquent en quelque façon le caractère propre des éthers et la dissimulation temporaire des acides qui s'y trouvent combinés. Les travaux de M. Chevreul sur les corps gras neutres, et les expériences précises par lesquelles il a établi que ces corps sont résolubles, dans des conditions analogues aux éthers composés, en acides gras et en glycérine, avec fixation des éléments de l'eau, contribuèrent surtout à porter l'attention sur ces nouvelles considérations. Cependant la relation exacte et pondérale qui existe entre les éthers à oxacides, leurs générateurs et l'eau éliminée dans la combinaison, n'avait point été précisée avant les expériences de MM. Dumas et Boullay (2).

A ces derniers savants revient l'honneur d'avoir fixé la constutition, l'équivalent et la densité de vapeur des principaux éthers composés. D'après leurs expériences, un éther composé est formé en général par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau : on peut formuler le même fait d'une autre manière, en disant qu'un éther composé résulte de l'union de volumes égaux de vapeur d'alcool et de vapeur d'acide hydraté, avec séparation d'un même volume de vapeur

(1) *Considérations sur l'analyse organique*, p. 192; 1824.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, p. 297; 1827; et t. XXXVII, p. 15; 1828.

d'eau : le volume de l'éther composé, pris à l'état gazeux, est le même que celui de l'alcool qui a concouru à le former. Il est facile de conclure de ces résultats que tout éther peut se représenter, comme composition et volume gazeux, soit par l'union du bicarbure d'hydrogène avec l'acide hydraté, soit par l'union de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire.

MM. Dumas et Boullay ont indiqué dès l'origine ces deux manières d'envisager les éthers ; ils ont préféré le premier point de vue (combinaisons de bicarbure). Ils l'ont même étendu, non-seulement aux formules, mais aux propriétés chimiques des éthers. « L'hydrogène bicarboné, disent-ils, « joue le rôle d'un alcali très-puissant, doué d'une capacité de « saturation égale à celle de l'ammoniaque, et qui en offri- « rait peut-être la plupart des réactions s'il était, comme lui, « soluble dans l'eau. » Le second point de vue (combinaisons d'éther ordinaire) a été développé surtout par Berzelius et par Liebig. Cette double manière de voir répond à la double théorie des sels ammoniacaux, lesquels, comme on le sait, peuvent se représenter, soit par l'ammoniaque unie à l'acide hydraté, soit par l'oxyde d'ammonium combiné à l'acide anhydre.

Quelques années après les découvertes de MM. Dumas et Boullay sur la théorie des éthers, cette théorie reçut une généralisation inattendue. En effet, les expériences de MM. Dumas et Peligot (1) ont prouvé que l'esprit-de-bois, liquide volatil formé dans la distillation du bois, jouit de propriétés analogues à celles de l'alcool ; l'esprit-de-bois donne naissance à des éthers composés aussi nombreux, formés exactement suivant les mêmes lois, et jouissant des mêmes propriétés générales. Les éthers composés de l'esprit-de-bois peuvent se représenter par l'union de 1 équivalent d'esprit-de-bois et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau. L'esprit-de-bois peut également perdre

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 5 ; 1835.

la moitié de son oxygène sous forme d'eau et produire de l'éther méthylique, analogue à l'éther ordinaire. Enfin il peut s'oxyder, perdre 2 équivalents d'hydrogène en gagnant 2 équivalents d'oxygène, et produire de l'acide formique; ce qui constitue une nouvelle réaction, parallèle à celle en vertu de laquelle l'alcool produit de l'acide acétique. Bref, entre les combinaisons de l'alcool et celles de l'esprit-de-bois il existe une symétrie parfaite. A chaque corps dérivé de l'alcool, répond presque toujours un corps dérivé de l'esprit-de-bois, formé dans des conditions presque identiques, doué de propriétés semblables, et dont la formule se construit en retranchant de la formule du composé alcoolique 2 équivalents de carbone et 2 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire la même différence qui existe entre la formule de l'alcool et celle de l'esprit de-bois. L'existence et les propriétés de l'esprit-de-bois permettent donc de généraliser les résultats déduits de l'étude de l'alcool.

Une constitution analogue à celle de l'alcool et de l'esprit-de-bois appartient à l'éthal. Ce corps avait été obtenu par M. Chevreul en saponifiant le blanc de baleine, puis analysé et caractérisé par ce savant (1). Les rapprochements qui existent entre l'éthal et l'alcool ont été complétés par MM. Dumas et Peligot (2). Ces savants ont établi que l'éthal peut former : 1° des éthers composés, en s'unissant aux acides à équivalents égaux avec élimination de 2 équivalents d'eau ; 2° un carbure d'hydrogène, l'éthalène, analogue au gaz oléfiant, mais huit fois aussi condensé ; 3° on a reconnu depuis que l'éthal engendre un acide formé par la perte de 2 équivalents d'hydrogène et par la fixation de 2 équivalents d'oxygène, à la manière de l'acide acétique, etc. A chaque corps dérivé de l'alcool ordinaire, correspond en général un corps dérivé de l'éthal et formé par une réaction parallèle : la formule de ce dérivé se construit en ajoutant à la formule

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 161, 170, 444; 1823.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 5; 1836.

du composé alcoolique 28 équivalents de carbone et 28 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire la même différence qui existe entre la formule de l'alcool et celle de l'éthal.

C'est ainsi que l'alcool est devenu le type d'une classe entière de composés. Tous ces composés sont aujourd'hui désignés sous le nom générique d'*alcools* : alcool *ordinaire* ou *éthylique*, alcool *méthylique* (esprit-de-bois), alcool *éthalique*. Tous possèdent les mêmes propriétés générales, et donnent naissance à des composés analogues. Tout ce qui a été dit de l'alcool ordinaire et de ses éthers s'applique aux autres alcools et à leurs éthers : il suffit de connaître les composés de l'alcool ordinaire, pour prévoir l'existence, la formule et le mode de formation des composés correspondants, produits par les autres alcools. Cette généralisation des propriétés d'un corps, devenu ainsi le type de toute une classe, est d'autant plus digne de remarque, qu'elle a pris, par les progrès successifs de la science, un caractère de plus en plus frappant de précision et de régularité.

En effet, aux trois alcools précédents est bientôt venu se joindre un alcool nouveau, dont la découverte a achevé de généraliser la théorie. C'est l'alcool amylique (1), découvert par M. Cahours dans les résidus de la fermentation vineuse. Cet alcool est apte à former : 1° des éthers composés ; 2° un carbure d'hydrogène, l'amylène, analogue au gaz oléfiant ; 3° un éther simple ; 4° un acide analogue à l'acide acétique et identique avec l'acide valérianique. A chaque corps dérivé de l'alcool ordinaire répond en général un corps dérivé de l'alcool amylique : sa formule se construit en ajoutant à celle du composé alcoolique 6 équivalents de carbone et 6 équivalents d'hydrogène.

(1) Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 81; 1839; et t. LXV, p. 193; 1840. — Balard, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 294; 1844.

VII

ALDÉHYDES. — DÉFINITIONS DES ALCOOLS.

En même temps que le nombre des alcools recevait de nouveaux accroissements, la multitude de leurs dérivés augmentait chaque jour. Parmi ces dérivés, les uns appartiennent aux catégories des éthers, des carbures d'hydrogène, des radicaux composés, des acides, etc., tous corps dont il a déjà été question dans les paragraphes précédents. D'autres, au contraire, appartiennent à des groupes nouveaux ; parmi ces derniers, les corps qui présentent le plus d'intérêt sont les aldéhydes.

Leur découverte est liée à l'étude de l'oxydation des alcools. En effet, c'est en oxydant l'alcool avec ménagement, que l'on a formé l'aldéhyde ordinaire (1). L'aldéhyde est un composé extrêmement volatil, entrevu par Döbereiner, étudié et définitivement fixé dans la science par Liebig (2). Dérivé de l'alcool par simple perte de 2 équivalents d'hydrogène, l'aldéhyde en retient le carbone et l'oxygène. Il constitue, par sa composition et par ses propriétés, un corps intermédiaire entre l'alcool et l'acide acétique. Sous l'influence des agents d'oxydation, il peut fixer encore 2 équivalents d'oxygène et se changer en acide acétique. D'après ces résultats, on voit que l'oxydation de l'alcool s'opère en deux temps : dans le premier moment, ce corps perd de l'hydrogène, sans rien gagner ; dans le deuxième moment, il gagne de l'oxygène, sans perdre davantage d'hydrogène.

L'aldéhyde n'est point un être unique et sans analogue ; à chacun des alcools cités tout à l'heure, répond en général un

(1) *Alcool déshydrogéné.*
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 289 ; 1835

aldéhyde. Le nombre des aldéhydes connus aujourd'hui est même plus grand que celui des alcools. En effet, on a découvert un grand nombre de principes naturels, doués des mêmes caractères fondamentaux que les aldéhydes et notamment aptes à se changer en acides par simple fixation de 2 équivalents d'oxygène. La plupart des essences oxygénées jouent le rôle d'aldéhydes. On a déjà signalé les métamorphoses de l'un de ces aldéhydes naturels, l'essence d'amandes amères ; elles ont servi de type à l'étude d'un grand nombre d'autres (1). Citons encore l'essence de cannelle ou aldéhyde cinnamique (2), l'essence de reine de prés ou aldéhyde salicylique (3), l'essence de cumin ou aldéhyde cuminique (4), l'aldéhyde anisique (5), enfin le camphre lui-même (6).

Les faits qui précèdent montrent quelle importance présentent la découverte, l'étude et la synthèse des alcools, combien est nombreuse et variée la série de leurs dérivés. Cette importance des alcools est nettement résumée dans les paroles suivantes : « Découvrir ou caractériser un corps « comme alcool, c'est enrichir la chimie organique d'une « série de produits analogues à ceux que représente en chi« mie minérale la découverte d'un métal nouveau (7). » Ajoutons d'ailleurs que la découverte d'un éther bien caractérisé, et qui n'appartient à aucune série déjà connue, équivaut à celle d'un alcool, puisque rien n'est plus facile que de changer un éther dans l'alcool correspondant.

(1) Liebig et Wöhler, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LI, p. 273; 1831.

(2) Dumas et Peligot, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LVII, p. 305; 1834.

(3) Piria, même Recueil, 2e série, t. LXIX, p. 281; 1838.

(4) Cahours et Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. I, p. 60; 1841.

(5) Cahours, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XIV, p. 484; 1845.

(6) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LVI, p. 96; 1858.

(7) Dumas et Stas, *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXXV, p. 114; 1839.

Dans le développement progressif des sciences, les idées fondamentales demeurent presque toujours entourées de quelque obscurité, durant les premiers moments qui suivent leur découverte. La notion des alcools n'a point échappé à cette loi générale. En effet, les opinions sur la nature réelle des alcools et sur le caractère véritable des composés qui doivent être rangés dans cette catégorie ne furent point arrêtées tout d'abord. Pendant quelque temps, on voulut tirer la définition des alcools de la proportion d'oxygène qu'ils renferment; mais cette définition ne put subsister, parce qu'elle conduisait à regarder comme des alcools véritables des composés d'un ordre tout différent, tels que l'acétone et le camphre, dont la fonction se rapproche plutôt des aldéhydes ; tels que le composé singulier désigné tour à tour sous les noms d'acide phénique et d'alcool phénique; tels enfin que l'indigo lui-même. On a encore proposé de caractériser les alcools par la relation plus précise qui existe entre l'alcool et l'acide acétique; mais cette relation s'applique également à des corps qui ne sont point des alcools. Aujourd'hui les idées ont été fixées par une longue suite de discussions et de découvertes : la seule définition rigoureuse et générale des alcools qui puisse être donnée est celle que l'on tire de leur propriété fondamentale, on veut dire de la propriété de former des éthers.

VIII

SÉRIES HOMOLOGUES. — ESSAIS DIVERS DE CLASSIFICATION.

Au milieu de ces fluctuations d'opinions qui accompagnent toute évolution capitale des théories scientifiques, les chimistes arrivèrent à établir une relation d'un tout autre ordre et d'un caractère extrêmement général entre les divers com-

posés organiques et particulièrement entre les alcools : c'est la relation dite d'homologie. En voici l'origine (1).

La découverte de l'alcool amylique a mis dans tout son jour un lien très-remarquable et déjà pressenti, entre la composition des alcools, celle des acides et celle des carbures auxquels les alcools peuvent donner naissance. Si l'on compare la composition des quatre alcools

Méthylique	$C^2 H^4 O^2$
Éthylique	$C^4 H^6 O^4$
Amylique, ...	$C^{10} H^{12} O^2$
Éthalique	$C^{32} H^{34} O^4$

celle des carbures d'hydrogène,

Gaz oléfiant ou éthylène.	$C^4 H^4$
Amylène	$C^{10} H^{10}$
Éthalène	$C^{32} H^{32}$

et celle des acides correspondants,

Formique.	$C^2 H^2 O^4$
Acétique	$C^4 H^4 O^4$
Valérianique	$C^{10} H^{10} O^4$
Palmitique	$C^{32} H^{32} O^4$

il est facile de reconnaître que les formules des divers composés, caractérisés par une fonction chimique commune, ne diffèrent deux à deux que par un certain multiple du nombre constant $C^2 H^2$. Or, au moment de la découverte de l'alcool amylique, on connaissait déjà un grand nombre d'acides qui, sans dériver d'un alcool connu, pouvaient à juste titre venir se ranger dans la dernière des séries précédentes. En effet, leurs propriétés chimiques sont analogues; leurs propriétés

(1) On a employé dans ce chapitre la notation des équivalents, qui est celle des écrivains de 1840, auteurs des découvertes signalées dans le texte : la filiation historique de ces idées et de ces travaux se trouve ainsi exprimée d'une manière plus exacte.

physiques et leur équivalent varient d'une manière progressive ; enfin leur composition ne diffère de celle des acides compris dans cette série que par un certain multiple du même nombre constant, $C^2 H^2$.

C'est ainsi que les acides

Butyrique.	$C^8 H^8 O^4$
Caproïque	$C^{12} H^{12} O^4$
Œnanthylique	$C^{14} H^{14} O^4$
Caprique	$C^{20} H^{20} O^4$
Coccinique	$C^{26} H^{26} O^4$
Myristique	$C^{28} H^{28} O^4$
Margarique.	$C^{34} H^{34} O^4$
Stéarique.	$C^{36} H^{36} O^4$

ont pu être rapprochés à juste titre des quatre acides

Formique.	$C^2 H^2 O^4$
Acétique	$C^4 H^4 O^4$
Valérique.	$C^{10} H^{10} O^4$
Palmitique	$C^{32} H^{32} O^4$

L'ensemble de ces acides constitue la série des *acides gras*.

Il y a trente ans, ces rapprochements sortaient des faits eux-mêmes avec trop d'évidence pour n'être pas aperçus. Or « l'assimilation de tous ces acides étant admise », on est conduit à en conclure, d'après M. Dumas :

« 1° Qu'il existe un alcool, un éther et un hydrogène car-
« boné, correspondants à chacun d'eux ;

« 2° Qu'il existe un aldéhyde et un acétone, également
« correspondants à chacun de ces acides ;

« 3° Que, de même qu'à l'aide des agents oxydants on
« peut convertir l'acide acétique en acide formique, de
« même on peut espérer qu'en agissant sur l'acide marga-
« rique on pourra réaliser quelques-uns des acides » analogues, dont l'équivalent est moins élevé (1).

(1) *Traité de Chimie* par Dumas, t. VI, p. 577; 1843. — *Voir* aussi

La dernière conclusion résultait déjà d'une manière non douteuse des expériences de Laurent sur l'oxydation de l'acide oléique (1). En effet, on a vu plus haut comment un acide gras, étant soumis à l'action oxydante de l'acide nitrique, fournit successivement les termes nombreux de deux séries d'acides, savoir :

1° Des acides volatils, tels que :

L'acide caprique	$C^{20}H\ O^{4}$
L'acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^{4}$
L'acide œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^{4}$
L'acide caproïque	$C^{12}H^{12}O^{4}$
L'acide valérique.	$C^{10}H^{10}O^{4}$
L'acide butyrique	$C^{8}H^{8}O^{4}$
L'acide propionique	$C^{6}H^{6}O^{4}$
L'acide acétique	$C^{4}H^{4}O^{4}$

tous corps analogues par leur composition à l'acide stéarique et représentés également au moyen de 4 équivalents d'oxygène, unis à un même carbure d'hydrogène plus ou moins condensé ;

2° Des acides fixes, tels que :

L'acide subérique.	$C^{18}H^{16}O^{8}$
L'acide pimélique	$C^{14}H^{12}O^{8}$
L'acide adipique	$C^{12}H^{10}O^{8}$
L'acide succinique	$C^{8}H^{6}O^{8}$
L'acide oxalique	$C^{4}H^{2}O^{8}$

tous corps moins hydrogénés et plus oxygénés que les acides volatils correspondants. Ce sont là évidemment des séries du même ordre que celles qui dérivent des alcools.

Ce n'est pas tout : on a observé dans d'autres expériences une série de carbures d'hydrogène correspondants, et qui se

DUMAS et STAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 165, 166 ; 1840.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 175 ; 1837.

rattachent encore aux alcools. En effet, nous avons montré dans les pages précédentes comment les acides gras, distillés avec un alcali, fournissent les carbures d'hydrogène suivants :

Le caprylène.	$C^{16}H^{16}$
L'œnanthylène.	$C^{14}H^{14}$
L'amylène	$C^{10}H^{10}$
Le butylène	$C^{8}H^{8}$
Le propylène.	$C^{6}H^{6}$
Le gaz oléfiant ou éthylène. . . .	$C^{4}H^{4}$

Le rapprochement de tous ces résultats, comparés à ceux que fournit l'étude des alcools, a conduit les chimistes à grouper une multitude de composés organiques suivant un certain nombre de séries, formées d'après une loi régulière et commune. A l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, répond toute une série d'alcools représentés par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, tous doués de propriétés physiques et chimiques, les unes semblables, les autres modifiées graduellement avec l'équivalent et conformément à une progression régulière. L'alcool méthylique, l'alcool ordinaire, l'alcool amylique et l'alcool éthalique sont les premiers termes connus de cette série ; leur découverte a conduit depuis à celle d'un grand nombre d'alcools analogues. Au gaz oléfiant, C^4H^4, répond de même toute une série de carbures d'hydrogène $C^{2n}H^{2n}$, doués de propriétés analogues et présentant la même composition, avec une condensation différente. A l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, se rattache également la série des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, laquelle commence à l'acide formique et se termine aux acides gras proprement dits, etc. A l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, répondent encore les acides $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. A l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$, répondent les aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, etc. D'après ces résultats, il semble que tous les corps d'une même série ne sont que les variantes d'un même type général ; la connaissance d'un certain nombre de termes d'une

série conduit à prévoir celle de tous les autres, à découvrir la nature de leurs propriétés physiques et chimiques les plus essentielles et jusqu'aux conditions de leur formation. En effet, entre les séries précédentes et celle des alcools, il existe des liens plus étroits que ceux des formules : car on vient de dire qu'un alcool peut engendrer le carbure, l'aldéhyde et les acides qui renferment la même proportion de carbone.

Mais avant d'aller plus loin, pour compléter l'histoire de la science, il est nécessaire de revenir sur les essais qui ont été faits à diverses époques pour classer l'ensemble des composés organiques.

Déjà Lavoisier (1) regardait les carbures d'hydrogène comme des radicaux combustibles, et les composés oxygénés comme leurs oxydes. La simplicité de composition que présentent les carbures les désignait en effet tout naturellement comme la source probable des autres composés. A la suite des recherches de Faraday sur les carbures d'hydrogène et des découvertes relatives aux éthers, l'attention se porta sur ces idées d'une manière toute particulière : comme exemple des préoccupations qui s'agitaient dans les esprits, il y a trente ans, il suffira de citer la tentative de R. Hermann (2). En 1830, ce savant essayait de classer les composés organiques, en les regardant comme formés par l'union des carbures d'hydrogène, tantôt avec l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, tantôt avec l'eau et le bioxyde d'hydrogène, tantôt enfin avec l'ammoniaque et les acides nitreux ou nitrique. Mais les connaissances chimiques étaient alors trop imparfaites pour permettre de poursuivre l'application systématique de semblables idées à l'ensemble des combinaisons organiques. On a vu ailleurs quel rôle MM. Dumas et Boullay font jouer aux carbures d'hydrogène dans la théorie

(1) *Traité de Chimie*, t. I, p. 123, 124; 1793.

(2) *Jahresbericht von Berzelius, für* 1830, p. 210, traduction allemande.

des éthers. Les radicaux admis par M. Liebig dans l'interprétation des mêmes phénomènes sont également des carbures d'hydrogène.

Vers 1836 (1) Laurent, à la suite de ses travaux sur la naphtaline, fit une nouvelle tentative pour grouper tous les composés organiques autour des carbures d'hydrogène. D'après les vues qu'il développe, ces corps sont des types ou radicaux fondamentaux : en perdant de l'hydrogène, avec ou sans substitution de cet élément par le chlore, par l'oxygène, etc., ils donnent naissance aux autres composés organiques. Le tableau des dérivés d'un même carbure et l'indication des relations qu'ils peuvent offrir, dans leurs formules et dans leurs fonctions, se trouvent exposés par Laurent avec de longs développements. En définitive, toute cette théorie repose sur l'élimination successive de l'hydrogène et du carbone contenus dans le composé fondamental. D'après Laurent, « les moyens des chimistes font « converger les composés hydrocarbonés vers des combinai- « sons de plus en plus simples, en suivant une marche in- « verse de celle de la nature végétale. » La classification qu'il propose est très-nette en ce qui concerne les carbures et leurs produits de substitution, c'est-à-dire les corps dont l'étude a servi à construire cette classification. A cet égard, elle renferme les premiers germes de la théorie des homologues, et elle a rendu par là de très-grands services. Mais il suffit de jeter les yeux sur les applications que Laurent en fait à la mannite, au sucre de canne et aux principes fixes naturels, pour juger de la stérilité des idées qui en font la base, en dehors du cercle des composés volatils sur lesquels elles ont été fondées.

Cependant, à la suite des découvertes nouvelles qui se succédaient rapidement, les théories de Laurent ne tardèrent point à se transformer et à recevoir une expression plus pré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXI, p. 125; 1836.

cise et plus étendue. En effet, les études relatives aux alcools donnèrent aux idées leur direction définitive, et fixèrent les relations entre ces alcools et les autres composés volatils, notamment entre les alcools et les carbures d'hydrogène.

Frappé par la simplicité des rapprochements de cette nature qui ont été exposés plus haut, Gerhardt a cru pouvoir y ramener tous les phénomènes; il en a fait la base de sa classification des composés organiques (1). Dans le livre publié en 1845 par ce savant, tout composé défini devient le type de certaines séries de composés *homologues*, dont la formule ne diffère du premier terme que par le nombre $C^2 H^2$ répété 1, 2, 3,..., *n* fois; les propriétés physiques et chimiques de tous ces corps peuvent se déduire de celles du premier composé, suivant les mêmes lois régulières qui lient tous les alcools et tous les acides à l'un quelconque d'entre eux. La classification des composés organiques ainsi comprise repose d'abord sur une certaine relation entre leur carbone et leur hydrogène; on peut aisément la ramener à l'étude de certains carbures fondamentaux. Dans les plus importants, le carbone et l'hydrogène sont contenus à équivalents égaux; dans les autres, le carbone prédomine en général sur l'hydrogène; mais on retrouve entre les termes, pris deux à deux, la même différence constante de composition, toujours exprimée par un carbure équivalent au gaz oléfiant. Tels sont, par exemple, les carbures d'hydrogène, homologues de la benzine; tels, dans un ordre de faits tout différent, les acides homologues de l'acide oxalique. Les composés qui renferment dans leur équivalent la même proportion de carbone, unie avec une quantité variable d'hydrogène, se rattachent les uns aux autres, dans cette classification, par des liens plus étroits que les composés qui ne contiennent pas le même nombre d'équivalents de carbone. Il semble, en effet, qu'il suffirait de brûler graduellement

(1) *Précis de Chimie organique*, par Ch. Gerhardt, deux volumes; 1844-1845.

l'hydrogène d'un corps, sans en attaquer le carbone, pour passer des composés dans lesquels les deux éléments sont contenus à équivalents égaux, à ceux dans lesquels le carbone prédomine, puis à des corps de plus en plus oxygénés. C'est ainsi, par exemple, que l'on passe de l'alcool, $C^4 H^6 O^2$, à l'aldéhyde, $C^4 H^4 O^2$, puis à l'acide acétique, $C^4 H^4 O^4$, puis enfin à l'acide oxalique, $C^4 H^2 O^8$. L'hydrogène diminue, l'oxygène augmente peu à peu, tandis que le carbone demeure invariable. En brûlant le carbone à son tour, on retombe sur les homologues inférieurs. On voit clairement ici comment la classification fondée sur les homologues range les corps suivant une sorte d'échelle de combustion telle, que, les termes supérieurs étant donnés, on peut espérer former successivement tous les corps moins riches en hydrogène et en carbone.

On voit en même temps par quels liens les idées de Gerhardt se rattachent à la théorie de Laurent. Aussi Gerhardt, reproduisant à peu près les paroles de Laurent citées plus haut, avait-il caractérisé sa classification par ces paroles déjà signalées au début de notre Introduction : « J'y dé-« montre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vi-« vante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse ; que la force « vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice « abattu par les forces chimiques. Il en résulte qu'une bonne « classification ne peut être basée que sur les produits de « décomposition des corps (1). »

Il développait les avantages de cette classification, en faisant observer qu'elle assemble les corps suivant des groupes « qui présentent entre eux une connexion telle, qu'on peut, « à l'aide de la composition, des fonctions chimiques et des « métamorphoses d'un seul individu pris dans un semblable « groupe, prévoir la composition, les fonctions chimiques et « les métamorphoses de tout autre individu faisant partie

(1) GERHARDT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XV p. 498; 1842.

« du même groupe. Elle a l'avantage de signaler immédiate-
« ment les lacunes à combler et d'assigner à l'avance une
« place à tous les corps qui sont à découvrir; elle en prévoit
« même la manière d'être, pourvu qu'on connaisse déjà les
« réactions propres à quelques substances de la même série
« homologue. »

Les mérites attribués par Gerhardt à sa classification ont été en grande partie justifiés par les applications auxquelles elle a donné naissance : c'est un guide qui a conduit à bien des découvertes. Elle a jeté une vive clarté sur l'étude de presque toutes les matières volatiles et de la plupart des composés organiques produits sous l'influence des réactifs. On peut cependant reprocher à cette classification d'être trop exclusive, de tendre à effacer toute considération qui ne repose point sur des formules, et à rejeter dans l'ombre la plupart des phénomènes d'isomérie. S'il est vrai de dire qu'elle comprend dans ses cadres réguliers tous les cas possibles de combinaisons hydrocarbonées, il est nécessaire d'ajouter qu'elle ne suffit pas pour en assigner d'avance la fonction chimique et les propriétés. Aussi n'est-elle de presque aucune utilité dans l'étude des principes les plus essentiels de la végétation. La plupart des auteurs qui ont voulu l'appliquer aux principes sucrés, à l'amidon, au ligneux, aux hydrates de carbone, ont été conduits à mutiler l'histoire de ces substances fondamentales. Quoi qu'il en soit de ces réserves, la classification systématique fondée sur les séries homologues est adoptée aujourd'hui par presque tous les chimistes à l'égard des composés volatils. Dans cette étude, elle résume, sous une forme concise, les relations capitales qui existent entre les carbures d'hydrogène et les autres composés organiques.

Le succès obtenu par la classification qui vient d'être développée avait été précédé et a été suivi par une multitude d'essais analogues, qu'il serait trop long de signaler ici, parce qu'ils se rapportent moins directement avec la pensée domi-

nante de cet ouvrage. Disons cependant que Gerhardt a tenté de réunir, sous une expression commune, la théorie des radicaux symboliques, celle des substitutions et celle des homologues. Il a réduit tous les composés organiques à quatre types fondamentaux : l'hydrogène, l'eau, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque; sortes de moules généraux dans lesquels il s'efforce de faire rentrer toutes les substances et tous les phénomènes chimiques.

Depuis on a remplacé ces types par quatre autres plus rationnels, car ils représentent les rapports les plus généraux de la combinaison chimique. Ce sont l'hydrogène, monoatomique, c'est-à-dire apte à se combiner avec un seul atome des autres éléments; l'oxygène, diatomique; l'azote, triatomique; le carbone, tétratomique. Ces types, envisagés comme exprimant les modules les plus répandus de la combinaison chimique, peuvent offrir quelques commodités de langage. Mais ils ont été présentés à un point de vue plus élevé, et comme l'expression d'une révolution dans la chimie, comparable à celle que Lavoisier a opérée il y a un siècle, et désignée sous le nom ambitieux de *chimie moderne*, fondée sur la théorie atomique. Nous ne pouvons passer sous silence ce système, qui repose en effet sur une conception nouvelle de la combinaison chimique; nous allons l'exposer dans toute sa rigueur logique, d'après les ouvrages de ses adeptes : Gerhardt, MM. Cannizzaro, Williamson, Wurtz, Kékulé, Hofmann et Frankland, qui comptent parmi les noms les plus illustres de la science contemporaine.

IX

THÉORIE ATOMIQUE ET SYMBOLES CHIMIQUES.

1. Que tous les corps soient formés de particules très-petites, indivisibles par les moyens physiques ou chimiques dont nous disposons, et qui constituent autant d'espèces de

matières distinctes que nous reconnaissons de corps simples, tous les chimistes sont d'accord sur ce point. La conception de ces particules indivisibles ou atomes paraît être la conséquence nécessaire des lois fondamentales qui président à la combinaison chimique, je veux dire : les lois des proportions définies, des proportions multiples et des équivalents. Mais ce n'est pas cette conception qui caractérise le système ingénieux et contesté, que l'on désigne aujourd'hui sous le nom équivoque de *théorie atomique*. Celle-ci repose toute entière sur une certaine manière d'envisager la constitution des gaz et la formation des corps composés. Nous allons essayer d'en présenter un résumé.

Exposons d'abord la constitution des gaz, telle qu'elle est donnée par l'expérience.

2. On sait que les gaz se combinent dans des rapports simples de volumes et que le volume du produit est dans un rapport simple avec celui des composants : telle est la 1re loi de Gay-Lussac. Elle conduit à cette conséquence que les poids de tous les gaz, pris sous le même volume, sont proportionnels à leurs équivalents, ou dans un rapport simple avec ceux-ci.

Mais, s'il en est ainsi, les rapports de volumes suivant lesquels les gaz se combinent doivent demeurer les mêmes, à toute température et à toute pression suffisamment distantes du point de liquéfaction ; c'est-à-dire que tous les gaz doivent se dilater ou se contracter d'une même quantité, pour une même variation de température ou de pression. Cette conséquence est confirmée par la loi de Mariotte et par la 2e loi de Gay-Lussac, établies par les expériences des physiciens.

3. Jusqu'ici nous sommes restés dans le domaine de l'expérience et de ses conséquences les plus immédiates. La théorie atomique moderne prétend aller au delà. Elle suppose avec Avogrado (1) et Ampère (2), que des volumes

(1) *Journal de Physique*, t. LXXIII, p. 58; 1811.
(2) *Annales de Chimie*, t. XC, p. 43; 1814.

égaux de tous les gaz, pris dans les mêmes conditions physiques, renferment exactement le même nombre de molécules; attendu que le poids de chacune des molécules doit être proportionnel au poids de l'atome lui-même pour les corps simples; ou à la somme des poids des atomes, pour les corps composés. Cette hypothèse est conforme aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac; mais, je le répète, elle n'en est point la conséquence nécessaire.

4. Rien de bien nouveau n'apparaît encore dans ces conceptions, qui transportent à la molécule intégrante les propriétés connues des gaz pris en masse. L'originalité des déductions commence, quand il s'agit d'expliquer l'acte de la combinaison chimique.

Unissons deux gaz, et pour prendre le cas le plus simple, unissons deux gaz qui se combinent à volumes égaux et sans condensation, tels que le chlore et l'hydrogène dans la formation du gaz chlorhydrique. Le chlore et l'hydrogène renfermaient, disons-nous, chacun le même nombre de molécules; le gaz chlorhydrique en renferme aussi un nombre égal à la somme de ses deux composants, puisqu'il en occupe les volumes réunis; c'est-à-dire qu'il renferme le double du nombre des molécules du chlore, pris isolément. Mais chacune des molécules du gaz chlorhydrique est formée de chlore et d'hydrogène. D'où il suit que *chaque molécule de chlore s'est partagée en deux*, dans l'acte de la combinaison; de même pour l'hydrogène. Chacun de ces éléments, dans l'état libre, est donc formé de deux atomes, comme le montre la formule suivante :

$$\overbrace{\mathrm{H\ H}} + \overbrace{\mathrm{Cl\ Cl}} = \overbrace{\mathrm{H\ Cl}} + \overbrace{\mathrm{H\ Cl}}.$$

La combinaison devient ainsi une simple substitution, la constitution moléculaire du gaz chlorhydrique étant exactement la même que celle du chlore ou de l'hydrogène libres. Le chlore libre, comme le disait Gerhardt, est du chlorure de chlore; l'hydrogène libre est de l'hydrure d'hydrogène.

Il en est de même de l'oxygène et de l'azote, comme le prouve la formation du bioxyde d'azote, et il en est de même plus généralement de tous les corps simples gazeux.

Ce n'est pas là une conception isolée. Elle s'applique également aux combinaisons effectuées avec condensation. Soit, par exemple, la formation de l'eau. L'eau résulte de l'union de 2 volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, pour former 2 volumes de vapeur d'eau. — Chaque volume de gaz aqueux renferme son volume d'hydrogène; par conséquent chaque molécule d'eau renferme une demi-molécule d'oxygène, unie avec une molécule (deux atomes) d'hydrogène; c'est-à-dire que la molécule d'oxygène s'est partagée en deux : il y a eu substitution de deux atomes d'hydrogène vis-à-vis de chacune des demi-molécules ou atomes d'oxygène (1).

$$\overline{\text{Ө}\ \text{Ө}} + 2\ \overline{\mathrm{H\ H}} = \overline{(\mathrm{H}^2)\ \text{Ө}} + \overline{(\mathrm{H}^2)\ \text{Ө}}$$

De même, dans la formation de l'ammoniaque, trois atomes ou demi-molécules d'hydrogène se substituent à une demi-molécule, c'est-à-dire à un atome d'azote :

$$\overline{\mathrm{Az\ Az}} + 3\ \overline{\mathrm{H\ H}} = \overline{(\mathrm{H}^3)\ \mathrm{Az}} + \overline{(\mathrm{H}^3)\ \mathrm{Az}}$$

Enfin les analogies montrent que dans la formation du gaz des marais, quatre atomes d'hydrogène se substituent à un atome ou demi-molécule de carbone (supposé gazeux) :

$$\overline{\text{Ꞓ}\ \text{Ꞓ}} + \overline{4\ \mathrm{H\ H}} = + \overline{(\mathrm{H}^4)\ \text{Ꞓ}} + \overline{(\mathrm{H}^4)\ \text{Ꞓ}}$$

5. Tel est le système atomique dans toute sa pureté : il repose sur cette hypothèse, que des volumes égaux de tous les gaz simples ou composés contiennent le même nombre de molécules, dont le poids est proportionnel à celui des atomes. Il envisage tous les gaz comme construits de la même manière, au point de vue chimique; car il remplace la

(1) Nous employons ici $\text{Ө} = 16$; $\text{Ꞓ} = 12$, conformément aux notations de la théorie atomique.

notion ancienne de la combinaison par celle de la substitution.

6. Développons davantage cette dernière notion, conformément à l'évolution historique de la science, et nous parviendrons aux quatre types fondamentaux des atomistes modernes. En effet, dans les formules précédentes, nous avons vu un atome d'hydrogène saturer d'abord un atome de chlore, dans l'acide chlorhydrique; puis deux atomes d'hydrogène saturer un seul atome d'oxygène, dans le gaz aqueux; puis trois atomes d'hydrogène saturer un seul atome d'azote, dans le gaz ammoniac; enfin quatre atomes d'hydrogène saturer un seul atome de carbone, dans le gaz des marais. Transposons ces rapports de combinaison, c'est-à-dire supposons que ces rapports préexistent dans les corps simples libres, au lieu de se produire au moment où l'on oppose les éléments pour former les composés. D'après cette nouvelle hypothèse, le corps simple serait construit à l'avance suivant le type du composé qu'il doit engendrer : le chlore devient dès lors un élément monoatomique; l'oxygène, un élément diatomique; l'azote, un élément triatomique; le carbone, un élément tétratomique; ce que nous représentons par les formules suivantes :

$$\mathrm{Cl}'\ ;\ \Theta''\ ;\ \mathrm{Az}'''\ ;\ \mathrm{C}''''.$$

Nous exprimerons ainsi les rapports généraux des combinaisons que chacun de ces éléments peut former avec un autre élément monoatomique; chacun d'eux offrant un certain nombre de points d'attache, de liaisons, de branches, qui expriment le degré de son atomicité, conformément aux figures suivantes :

$$\mathrm{Cl}- \qquad -\Theta- \qquad \diagdown\!\underset{|}{\mathrm{Az}}\!\diagup \qquad -\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-$$

7. Si dans les combinaisons dérivées d'un élément polyatomique, un autre élément de même caractère vient à inter-

venir, il donnera naissance à un système plus compliqué; chacun des 2 éléments polyatomiques pouvant s'associer d'autres atomes, jusqu'à sa limite propre de saturation : l'un d'eux constitue ce que l'on appelle une chaîne latérale par rapport à l'autre. Des édifices moléculaires d'une complication indéfinie peuvent ainsi prendre naissance.

Dans ces édifices on peut séparer par la pensée non-seulement les éléments simples, mais tout groupement partiel d'éléments, assemblé autour d'un corps polyatomique : si ce dernier n'est pas saturé dans le groupement partiel, celui-ci constitue un système incomplet, c'est-à-dire un radical composé.

8. Signalons encore la conséquence suivante, très-importante et conforme à une remarque déjà ancienne de Laurent sur le nombre pair d'équivalents de l'hydrogène et des corps analogues en chimie organique : la somme des atomicités dans tout corps isolé, simple ou composé, est nécessairement *paire*, d'après l'hypothèse fondamentale du système atomique sur la combinaison chimique. C'est ce que l'on peut vérifier sur les quatre formules typiques, qui ont été présentées plus haut pour exprimer la formation de l'acide chlorhydrique (2 atomicités), de l'eau (4 atomicités), de l'ammoniaque (6 atomicités), et du gaz des marais (8 atomicités).

9. Nous avons exposé jusqu'ici le système atomique et la série des déductions qui découlent de son principe fondamental, dans toute leur rigueur abstraite et avec la netteté des formules logiques. Il reste à chercher jusqu'à quel point ces formules sont conformes aux faits et aux lois essentielles de la chimie : c'est ici que la discordance entre le système et l'expérience a fait naître plusieurs écoles d'interprétation distinctes.

En effet tout le système que nous venons de présenter repose sur la notion de la saturation, c'est-à-dire qu'il n'admet en principe que des combinaisons dans lesquelles toutes les atomicités sont satisfaites. Or la loi des propor-

tions multiples est contraire à cette opinion absolue. L'existence des cinq oxydes de l'azote, des deux chlorures de phosphore, des quatre hydrures de carbone, des deux chlorures d'étain tend à établir que le type moléculaire représenté par un même élément n'est pas invariable. Diverses explications, fondées sur des hypothèses nouvelles, ont été proposées pour faire disparaître la difficulté. Elles se rattachent à trois ordres d'interprétations : l'une maintient la notion de l'atomicité absolue; l'autre invoque les saturations successives d'un même élément, dont l'atomicité est assujettie seulement à demeurer paire ou impaire; la dernière reconnaît franchement le caractère relatif de l'atomicité des éléments, c'est-à-dire qu'elle abandonne au fond la base théorique du système pour se réduire à une notation conventionnelle.

I. *Atomicité absolue des éléments.* — Cette notion, développée à l'origine par M. Kekulé et que certains de ses élèves semblent conserver encore aujourd'hui, exclut la loi des proportions multiples, prise dans la forme simple sous laquelle elle a été enseignée jusqu'ici. Les faits qui ont conduit à admettre cette loi peuvent être interprétés autrement, à l'aide des hypothèses suivantes :

1° Les combinaisons qui semblent en proportions multiples ne répondent pas en réalité au même poids moléculaire : celles qui ne sont pas saturées doivent être *doublées* dans leur expression. Par suite la combinaison renfermera deux atomes de l'élément polyatomique, dont les atomicités libres, en nombre nécessairement pair, compléteront réciproquement leur saturation. Cette interprétation est conforme aux densités gazeuses des trois hydrures inférieurs du carbone et à la plupart des faits connus en chimie organique; mais elle ne s'applique ni aux chlorures du phosphore, ni aux oxydes de l'azote.

2° Entre les deux chlorures de phosphore, un seul est vraiment saturé, c'est le protochlorure; le perchlorure n'est pas

une vraie combinaison atomique, mais un *composé* spécial, dit *moléculaire*, et formé par l'addition du chlore avec le vrai composé atomique. La même interprétation s'applique aux hydrates cristallisés que forment les acides, les bases et les sels, au delà des limites théoriques de la saturation. Elle s'applique même au chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3HCl, et aux autres sels ammoniacaux, dont la formule surpasse la saturation de l'azote triatomique. Entre les composés atomiques et les composés moléculaires, la distinction est clairement indiquée par la théorie : les premiers seuls peuvent être changés en gaz, les autres ne pouvant exister sous cette forme.

Telle est l'hypothèse : mais nous devons dire qu'elle n'est pas conforme à l'expérience, le perchlorure de phosphore, aussi bien que les hydrates acides et les sels ammoniacaux, pouvant exister à l'état de vapeur, d'après les travaux les plus récents. Seulement ces composés complexes, de même que beaucoup de composés réputés atomiques, éprouvent dans l'état gazeux une dissociation partielle et ne subsistent qu'en présence des produits de leur dédoublement.

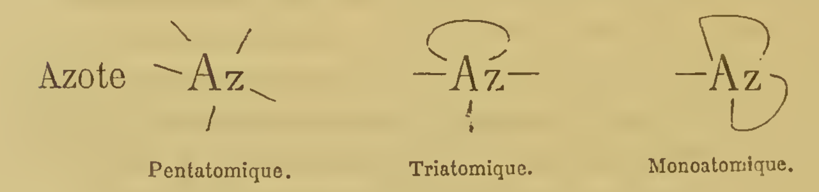
3° Le doublement des formules et les combinaisons moléculaires ne suffisent pas encore pour tout expliquer : le bioxyde d'azote par exemple et l'acide hypoazotique, le premier surtout, demeurent en dehors, parce que leur densité gazeuse est seulement la moitié de la densité prévue par la théorie de l'azote triatomique. De là cette nouvelle supposition : qu'un corps gazeux peut se *détendre*, c'est-à-dire occuper un volume double de celui qui répondrait à sa vraie constitution atomique. C'est là évidemment la substitution d'un vague énoncé verbal, à la place d'un fait incompatible avec la théorie, c'est-à-dire du mysticisme scientifique.

II. *Saturation successive des éléments ; atomicités paires et impaires.* — En présence de ces difficultés que rencontre la théorie de l'atomicité absolue, M. Frankland a fait intervenir une conception plus élastique, celle des saturations

successives, assujettie seulement à satisfaire à l'hypothèse fondamentale de tous les systèmes atomiques modernes, c'est-à-dire à l'égalité du nombre des molécules dans tous les corps simples ou composés, pris sous le même volume.

La nouvelle conception consiste à admettre que dans tout élément polyatomique deux des atomicités disponibles peuvent *se saturer l'une l'autre* (1) : elles deviennent ainsi *latentes.*

Par suite un élément triatomique peut aussi jouer le rôle monoatomique ; un élément tétratomique peut jouer le rôle diatomique, etc. ; les atomicités latentes étant nécessairement en nombre pair, l'atomicité active d'un élément donné sera toujours paire ou toujours impaire pour le même élément. Les symboles suivants traduisent ces énoncés :



Pentatomique. Triatomique. Monoatomique.

Cette saturation intérieure des affinités d'un atome n'a-t-elle pas quelque chose d'étrange, surtout si on substitue une telle conception à celle de la loi des proportions multiples ?

Cependant, d'après cette hypothèse, la loi des proportions multiples conserve dans la plupart des cas sa signification : mais en même temps la théorie atomique perd une portée de son originalité ; car elle cesse d'assigner la limite et le nombre des combinaisons possibles. Elle ne se distingue plus en réalité de la théorie ancienne des équivalents que sur un seul point : le caractère pair ou impair de l'atomicité d'un même élément. Ce caractère, pour n'être pas purement verbal, implique que la somme des atomicités soit paire dans tous les corps gazeux, réduits à la même unité de volume molécu-

(1) FRANKLAND, *Lectures Notes*, p. 21 ; 1866.

laire. — Or c'est ce qui n'est point vérifié par l'étude du bioxyde d'azote, dont la formule moléculaire, AzO, est triatomique. Le mercure et le cadmium gazeux, qui renfermeraient un seul atome, et surtout l'ozone, qui renferme 3 atomes d'oxygène, sous l'unité des volumes moléculaires, sont également incompatibles avec la théorie; à moins de recourir à l'hypothèse contradictoire des gaz *détendus*.

III. *Atomicités relatives*. — M. Wurtz a cherché à écarter toutes les difficultés, en admettant que chaque élément ne possède pas d'atomicités absolues, mais seulement une atomicité relative et qui dépend de l'autre élément auquel il est associé dans la combinaison.

L'azote, par exemple, dans cette manière de voir, devrait jouer tour à tour le rôle monoatomique (protoxyde), triatomique (acide azoteux) et pentatomique (acide azotique anhydre); mais aussi le rôle diatomique (bioxyde d'azote) et tétratomique (gaz hypoazotique) : multiplicité de relation qui tend à rendre illusoire toute la théorie atomique, en la réduisant aux phénomènes des proportions définies. En effet, si un même élément peut avoir des atomicités latentes, qui se satisfont successivement; si ces atomicités peuvent être tour à tour paires et impaires, en prenant toutes les valeurs possibles; enfin si un même corps simple ou composé peut se *détendre* sous la forme gazeuse, de façon à ce que ses molécules demeurent formées tantôt d'un atome (mercure, cadmium); tantôt de deux atomes; tantôt de trois atomes (ozone, bioxyde d'azote), tantôt de quatre atomes (phosphore, arsenic); il ne semble plus permis de conserver l'hypothèse fondamentale d'Avogrado et d'Ampère, c'est-à-dire la conception nouvelle de la combinaison chimique.

10. Nous avons exposé dans toute leur rigueur logique les principes sur lesquels repose le système atomique; nous n'avons pas à rappeler ici comment, à défaut des densités gazeuses des métaux, et parfois en contradiction avec elles, on a employé les chaleurs spécifiques sous la forme solide

pour déterminer les poids atomiques absolus ; détermination dont le principe même est contestable (1). En effet, c'est seulement sous la forme gazeuse que la thermodynamique moderne attribue aux chaleurs spécifiques un rôle capital, en tant qu'expression des forces vives des molécules; mais dans l'état solide, les relations du poids atomique avec la chaleur spécifique n'ont rien de nécessaire, et elles conduisent en fait à des poids atomiques contradictoires avec ceux qui résultent de la densité gazeuse, pour le mercure et le cadmium, par exemple.

11. On voit par ces développements que la théorie atomique nouvelle n'est pas en conformité rigoureuse avec les poids des gaz simples ou composés pris sous le même volume, tels qu'ils résultent de l'expérience. Or le système est fondé tout entier sur ces trois hypothèses : identité de nombre de molécules des gaz dans un même volume; constitution biatomique de chacune des molécules des gaz simples; enfin formation de toutes les combinaisons chimiques par substitution d'élément dans les molécules biatomiques. Si elles ne sont pas vérifiées (et les faits exposés semblent les contredire) il ne reste plus qu'un roman ingénieux et subtil, et de nouvelles conventions de langage.

12. Arrêtons-nous à ce dernier point de vue, qui n'est pas sans importance ; bien qu'il ne justifie pas les prétentions affichées par les atomistes modernes. Il ne s'agit plus d'une théorie destinée à changer le fond des idées en chimie, ni des radicaux composés, ni des éléments envisagés comme doués d'une atomicité propre et antérieure à toute combinaison ; mais il convient de débattre les avantages pratiques entre la notation des équivalents, fondés principalement sur les relations de poids entre les corps qui se déplacent réciproquement, et la notation des poids atomiques, fondée principalement sur l'identité des volumes

(1) *Voir Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 19.

gazeux des corps qui jouent le même rôle en chimie.

A mon avis, ces deux notations offrent l'une et l'autre leurs avantages et leurs inconvénients. Disons d'abord qu'en chimie organique, pour exprimer les transformations il est utile de rapporter en général les formules des corps à des poids qui occupent le même volume gazeux : tous les chimistes sont d'accord sur ce point. L'équivalent du carbone, 6, peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique, 12 ; ce qui simplifie toutes les formules. Pour l'oxygène et le soufre, il y a certainement quelque avantage en chimie organique à en doubler aussi l'équivalent. Mais ces avantages semblent compensés en chimie minérale, parce que la notation nouvelle détruit le parallélisme des réactions entre les chlorures, les sulfures et les oxydes, et complique dès lors l'exposé de la science.

Quant aux métaux, l'adoption des nouveaux poids atomiques, outre qu'elle est contraire à l'étude des densités gazeuses, a pour effet de compliquer extrêmement l'étude des sels et l'exposé général de leurs actions. Pour les cas les plus simples, tels que la réaction d'un azotate sur un chlorure, la notation atomique est forcée d'employer quatre formules distinctes, là où la notation équivalente n'en emploie qu'une seule (1).

La notation équivalente emploie encore une formule unique et pareille à la précédente, pour exprimer la réaction d'un sulfure sur un azotate ; tandis que la notation atomique

(1) C'est ce que montre le tableau suivant :

ÉQUIVALENTS :

$$AzO^6M + M'Cl = AzO^6M' + MCl.$$

POIDS ATOMIQUES :

$$\left\{\begin{array}{l} AzO^3Ag + NaCl = AzO^3Na + AgCl. \\ 2AzO^3Ag + BaCl^2 = Az^2O^6Ba + 2AgCl \\ Az^2O^6Pb + 2NaCl = 2AzO^3Na + PbCl^2 \\ Az^2O^6Pb + BaCl^2 = Az^2O^6Ba + PbCl^2 \end{array}\right.$$

est forcée de recourir à quatre formules, distinctes entre elles et distinctes des précédentes (1).

La notation atomique emploie donc huit types de formules, là où la notation équivalente n'en emploie qu'un seul.

En résumé ces deux notations, je le répète, offrent toutes deux des avantages et des inconvénients; mais gardons-nous de cette illusion que les progrès de la science soient dus à l'emploi exclusif de l'une d'elles. Trop souvent les chimistes, même les plus habiles, sont portés à attribuer à la vertu du langage qu'ils emploient des découvertes dues en réalité à la force de leurs propres conceptions. C'est ce qu'il est facile d'établir en rappelant les travaux modernes sur l'isomérie, dont les résultats sont exactement les mêmes et les déductions subordonnées aux mêmes hypothèses, dans la notation atomique ou dans la notation équivalente. L'étude des combinaisons polyatomiques a été l'une des principales causes des grands développements de la chimie contemporaine. Or les faits et les lois de cette théorie ont été découverts indépendamment du système atomique, qui en a tiré au contraire et après coup ses principales déductions. Pour faire concevoir qu'il en est ainsi, il suffit de rappeler que l'étude des types polyatomiques, envisagés dans les composés, peut être développée par des algorithmes rigoureux (2); sans faire aucune hypothèse sur la structure moléculaire des corps simples eux-mêmes. Ces types se constituent en réalité dans l'acte

(1) En voici le tableau.

ÉQUIVALENTS :

$$AzO^6M + M'S = AzO^6M' + MS$$

POIDS ATOMIQUES :

$$\left\{\begin{array}{l} 2Az\Theta^3Ag + Na^2\not{S} = 2Az\Theta^3Na + Ag^2\not{S} \\ Az^2\Theta^6Pb + Na^2\not{S} = 2Az\Theta^3Na + Pb\not{S} \\ 2Az\Theta^3Ag + Ba\not{S} = Az^2\Theta^6Ba + Ag^2\not{S} \\ Az^2\Theta^6Pb + Ba\not{S} = Az^2\Theta^6Ba + Pb\not{S} \end{array}\right.$$

(2) V. plus loin, p. 187 et 188.

de la combinaison ; car il n'y a point d'attraction chimique, c'est-à-dire d'affinité, si l'on n'oppose deux molécules de nature différente. Une fois constitués, on modifie les types par la substitution équivalente de corps réellement existants ; sans qu'il soit jamais nécessaire de recourir à des radicaux fictifs, ou d'attribuer une constitution spéciale et absolue à chaque élément isolé.

En effet, le principal reproche que l'on puisse adresser à la théorie atomique, comme à toutes les conceptions analogues, c'est qu'elles conduisent à opérer sur les rapports numériques des éléments (1) et non sur les corps eux-mêmes, en rapportant toutes les réactions à une unité type, nécessairement imaginaire. Bref, elles enlèvent aux phénomènes tout caractère réel, et substituent à leur exposition véritable une suite de considérations symboliques, auxquelles l'esprit se complait, parce qu'il s'y exerce avec plus de facilité que sur les réalités proprement dites. Les prétentions et les effets de semblables théories ne sont point sans analogie avec ces machines syllogistiques, inventées au moyen âge, dans le but de ramener toutes les questions et tous les problèmes à un certain nombre de catégories logiques, déterminées d'avance : d'où résultait d'une manière nécessaire leur solution rationnelle.

Les symboles de la chimie présentent à cet égard d'étranges séductions, par la facilité algébrique de leurs combinaisons et par les tendances de l'esprit humain, naturellement porté à substituer à la conception directe des choses, toujours en partie indéterminée, la vue plus simple, et plus complète en apparence, de leurs signes représentatifs. Ce serait méconnaître étrangement la philosophie des sciences naturelles et expérimentales que d'attribuer à de semblables mécanismes une portée fondamentale. En effet, dans l'étude des sciences, tout réside dans la découverte des faits géné-

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 586; 1856.

raux, et dans celle des lois qui les rattachent les uns aux autres. Peu importe le langage par lequel on les exprime, et qui fait si souvent illusion, même aux auteurs des découvertes. Le langage est une affaire d'exposition, plutôt que d'invention véritable : les signes n'ont de valeur que par les faits dont ils sont l'image. Or les conséquences logiques d'une idée ne changent point, quelle que soit la langue dans laquelle on la traduit. Aussi est-il plus facile qu'on ne le croit communément de construire après coup et à l'aide de procédés de ce genre une théorie prétendue rationnelle, propre à grouper sous des signes nouveaux tout un ensemble de faits, dont le lien général avait été déjà reconnu et précisé par des expériences antérieures. Mais cette construction ne constitue par elle-même aucune découverte ; pas plus que la traduction d'un chef-d'œuvre littéraire n'équivaut à son invention. Quoi que l'on en ait dit, les discussions que l'on pourrait établir à cet égard ne touchent point aux doctrines fondamentales de la science. On a trop souvent désigné dans notre science sous le nom de systèmes nouveaux, de théories nouvelles, des variations individuelles, et parfois peu importantes dans les symboles atomiques ou équivalents, que l'on destinait à représenter les mêmes faits, les mêmes analogies, les mêmes généralisations exprimées jusque-là sous des formes de langage à peine différentes et acceptées de tout le monde. Or, il faut bien le dire, ces variations continuelles dans les signes sont plus nuisibles qu'utiles aux véritables progrès de la chimie organique. Elles dénaturent les liens qui rattachent ses conceptions aux lois plus générales de la chimie minérale ; elles obscurcissent continuellement la filiation régulière des idées et l'enchaînement progressif des découvertes ; enfin elles tendent à enlever à la chimie son véritable caractère.

En effet, presque tous les systèmes construits en chimie organique depuis quarante ans présentent ce caractère commun et singulier d'être fondés à peu près exclusivement sur

la combinaison des signes et des formules. Ce sont des théories de langage et non des théories de faits, ces dernières constituant seules des doctrines véritables. Aussi est-il arrivé bien souvent aux chimistes de prendre les propriétés des nombres, cachées dans leurs formules, pour les propriétés mystérieuses des êtres véritables : illusion analogue à celle des pythagoriciens, mais peut-être moins justifiée par la nature des sciences expérimentales. On pourrait trouver les raisons historiques de cette scolastique, soit dans le caractère abstrait sous lequel les êtres et leurs éléments sont envisagés au point de vue chimique, soit dans les origines de la chimie actuelle. La révolution radicale opérée en chimie à la fin du siècle dernier a conduit à exprimer, par une nomenclature et par des signes nouveaux, les idées générales d'une science transformée, et le succès d'une telle tentative a excité depuis bien des esprits à la renouveler. Mais aucune de ces innovations ne saurait avoir la même portée ni le même caractère que la première. Il est facile de reconnaître qu'elles sont relatives à la manière de présenter les idées, plutôt qu'aux idées mêmes. Quel que soit l'avenir de la chimie, et ses progrès au delà des bornes où elle demeure jusqu'ici renfermée, les relations générales établies aujourd'hui entre les phénomènes que nous connaissons sont fixées d'une manière définitive. Il est possible que ces relations soient incomplètes; peut-être un jour se réduiront-elles à ne plus constituer que les fragments d'une doctrine plus compréhensive et plus profonde. Cependant on peut affirmer avec toute assurance qu'elles n'en persisteront pas moins dans ce qu'elles ont de vraiment essentiel; car tel est le caractère des sciences fondées sur l'observation et sur l'expérience.

Au milieu de ces variations incessantes dans la forme apparente et dans le langage de la chimie organique, se sont établies un certain nombre de relations générales, dont la connaissance seule constitue cette science. Ce sont ces rela-

tions générales, presque toujours dissimulées sous les formules individuelles et hypothétiques, mais sur lesquelles repose en réalité toute la prévision des phénomènes, que l'on s'efforce de dégager dans le présent ouvrage; on cherche à y réduire l'exposition des faits à leurs liens expérimentaux véritables, fondés sur l'analyse et sur la synthèse, et limités aux seules conditions déterminantes. Toutes les fois que deux systèmes conduisent, sous des formes diverses, aux mêmes conséquences, on a tâché de remonter jusqu'à l'idée qui leur était commune, pour la mettre en évidence et pour en faire la base des raisonnements et des prévisions futures. En effet, ce que l'on doit chercher surtout dans la représentation d'une idée, ce n'est pas à la particulariser par des symboles individuels, pour en faire une sorte de propriété; mais il faut, au contraire, lui donner l'expression la plus générale, la plus abstraite possible et la plus dégagée d'hypothèses, afin que ses conséquences et ses rapports d'analogie avec l'ensemble des phénomènes connus apparaissent dans toute leur simplicité. C'est ainsi qu'en physique les discussions sur les propriétés générales de la matière, telles que la divisibilité, la porosité, l'impénétrabilité, etc., et sur l'application de ces propriétés à l'explication des phénomènes calorifiques, électriques, magnétiques, lumineux, etc., après avoir été longtemps controversées, ont fini par disparaître; l'accumulation des découvertes a obligé les savants à exclure toute explication vague, pour rapporter constamment les faits à des relations simples, claires et vraiment déterminées.

Ce n'est pas que l'on veuille proscrire toute opinion théorique, fondée sur des hypothèses, sur des inductions plus ou moins vraisemblables, et destinée, soit à établir des liens plus étendus entre les phénomènes chimiques, soit à jeter un jour nouveau sur les relations philosophiques qui existent entre la chimie et l'ensemble des connaissances humaines. Loin de là; mais, pour atteindre un but aussi essentiel, il est indispensable de dégager les relations générales,

qui constituent la doctrine véritable, de cette scolastique étroite et superflue, qui semble enfermer les opinions chimiques dans une région séparée de toutes les autres sciences.

X

NOUVEAUX ALCOOLS.

1. Revenons maintenant à l'exposition des découvertes qui ont été réalisées dans l'étude des alcools, ces composés fondamentaux de la chimie organique. Après les alcools ordinaire, méthylique, éthalique, amylique, les premiers qui furent découverts ensuite appartiennent à la même série homologue.

A côté de ces quatre alcools sont venus se ranger, dans l'ordre chronologique de leur découverte : l'alcool cérotique (1) et l'alcool mélissique (2), analogues à l'éthal et extraits, l'un de la cire de Chine, l'autre de la cire d'abeilles ;

L'alcool caprylique (3), obtenu dans la réaction des alcalis sur l'huile de ricin;

L'alcool butylique (4), et l'alcool propylique (5), extraits, comme l'alcool amylique, des résidus volatils de la fermentation des matières sucrées.

Tous ces alcools se rattachent à une même série générale : ils peuvent être représentés par les éléments de l'eau, unis à

(1) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 201; 1848.

(2) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 144; 1849.

(3) BOUIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 77; 1855.

(4) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 129; 1854.

(5) CHANCEL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 410; 1853.

divers carbures d'hydrogène, dont la composition est la même que celle du gaz oléfiant. Leur existence était prévue, comme l'est dès à présent celle des alcools intermédiaires compris dans la même série. Seulement tous ces corps avaient été découverts au hasard et comme par accident dans l'étude des principes naturels, tant qu'on n'a point connu les méthodes générales relatives à la synthèse des alcools; méthodes qui sont exposées plus loin, et qui permettent maintenant de préparer chaque alcool au moyen d'un carbure d'hydrogène correspondant.

A chacun des alcools précédents répondent des éthers, des carbures d'hydrogène, des alcalis, des radicaux métalliques composés, des acides, des aldéhydes, etc., en un mot tout l'ensemble des dérivés parallèles à ceux de l'alcool ordinaire.

2. Aucun alcool, en dehors de la série homologue de l'alcool ordinaire, n'était connu avec certitude, lorsque M. Cannizzaro, renversant la réaction par laquelle les alcools fournissent des aldéhydes, réussit à transformer un certain nombre d'aldéhydes dans les alcools correspondants. Les alcools ainsi obtenus appartiennent à des séries nouvelles, dans lesquelles le nombre d'équivalents de l'hydrogène est inférieur à celui du carbone. Tels sont notamment l'alcool benzylique (1), préparé au moyen de l'essence d'amandes amères, et son homologue, l'alcool cyménique, formé avec l'essence de cumin (2); l'alcool anisique (3), etc.

L'alcool cinnamique, autre alcool, dans lequel le rapport du carbone à l'hydrogène est encore plus faible que dans les corps précédents, a été préparé au moyen du styrax (4).

(1) CANNIZZARO, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 129; 1853.

(2) KRAUT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 66; 18 4.

(3) CANNIZZARO et BERTAGNINI, *Cimento*, t. I, p. 99; 1855.

(4) E. KOPP, *Jahresb von Liebig, für* 1849, p. 450. — TOEL, même Recueil, p. 452. STRECKER a donné la vraie formule de cet alcool, même Recueil, p. 454.

Depuis, la découverte de l'éther allyliodhydrique (1) a conduit à celle des éthers et de l'alcool correspondants : ce dernier constitue l'alcool allylique (2), remarquable par les liens qu'il présente à l'égard des essences de Crucifères.

L'alcool acétylique (3) a été formé par synthèse, au moyen du carbure d'hydrogène auquel cet alcool répond.

L'alcool propargylique (4), découvert tout récemment, a donné le type d'une série encore moins hydrogénée.

3. Enfin des études d'un autre ordre, destinées à préciser le rôle et la constitution des principes immédiats naturels et fondées sur des méthodes nouvelles et générales, ont conduit à définir la fonction réelle de plusieurs de ces principes et à les caractériser comme des alcools véritables. Tels sont notamment la cholestérine (5) ou alcool cholestérique, l'un des principes les plus répandus dans l'économie humaine, et le camphre de Bornéo (6) ou alcool campholique. Ce dernier est le type d'une nouvelle série d'alcools ; il offre un très-vif intérêt, en raison des liens qu'il présente à l'égard d'un grand nombre d'essences naturelles. En effet, le carbure d'hydrogène correspondant à cet alcool déshydraté se rencontre dans la nature sous des états isomériques très-multipliés; c'est lui qui constitue la partie principale des essences de térébenthine, de citron, d'orange, de bergamote, de lavande, etc., etc. La plupart des essences oxygénées semblent résulter de ce carbure par voie d'oxydation ; le camphre ordinaire constitue l'aldéhyde campholique, etc.

(1) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257 ; 1855.

(2) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 286 ; 1856. — ZININ. CAHOURS et HOFMANN, cités dans le Mémoire précédent, p. 290.

(3) BERTHELOT, 1860.

(4) L. HENRY, *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XVIII, p. 236 ; 1872.

(5) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 54 ; 1859.

(6) BERTHELOT même Recueil, p. 78 ; 1859.

4. Le rapprochement de ces résultats, et de ceux qui vont suivre, conduit à désigner sous le nom d'*alcool :* tout principe neutre, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, apte à se combiner *directement* à un acide quelconque, avec élimination d'eau ; d'où résulte la formation de composés neutres ou *éthers*, doués de la propriété de reproduire leurs générateurs, en fixant de nouveau les éléments de l'eau (1). Bref, ce qui caractérise un alcool, ce n'est pas sa composition, c'est sa fonction chimique, sa propriété de former des éthers. Cette propriété est aussi générale, aussi importante et aussi nettement caractérisée en chimie organique que les propriétés toutes différentes en vertu desquelles les acides et les bases, en chimie minérale, sont caractérisés par leurs sels.

Un ensemble de recherches sur la formation et la décomposition des éthers, envisagées d'une manière générale, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (2), est venu préciser cette distinction et fixer les idées sur le caractère des affinités qui président aux réactions lentes de la chimie organique. Il y a là toute une statique, relative aux équilibres chimiques et aux réactions limitées par l'existence des réactions inverses (3). Ces travaux, dans lesquels l'influence du temps, de la température, de la pression, ont été étudiées pour la première fois d'une manière systématique, ont constitué une méthode nouvelle, applicable aux études de mécanique chimique, et qui a déjà reçu plus d'une application importante en chimie minérale.

5. Les séries d'alcools à 2 équivalents d'oxygène ont été bornées pendant longtemps aux corps comparables à l'alcool

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 298 ; 1856, et t. LVI, p. 52; 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 385 ; t. LXVI, p. 5; t. LXVIII, p. 225 ; 1862-1863.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 358; 4e série, t. XVIII, p. 128.

ordinaire qui sont compris dans les six formules générales que voici :

$C^{2n} H^{2n+2} O^2$, alcool ordinaire et ses homologues (13 termes connus).

$C^{2n} H^{2n} O^2$, alcools acétylique, allylique et homologues.

$C^{2n} H^{2n-2} O^2$, alcools campholique, propargylique, etc.

$C^{2n} H^{2n-4} O^2$, ... ,

$C^{2n} H^{2n-6} O^2$, alcools benzylique, toluylique, cumolique, cyménique,

$C^{2n} H^{2n-8} O^2$, alcools cinnamique, cholestérique.

Ces alcools sont les analogues des bases ou oxydes métalliques en chimie minérale.

Il est aisé d'annoncer l'existence de nouvelles formules de ce genre et la découverte probable de termes inconnus, compris dans chacune de ces formules.

6. *Alcools substitués*. Leur nombre s'est encore accru, depuis que l'on a réussi à obtenir par substitution des alcools benzyliques chlorés, bromés, nitrés, etc. (1). Mais les résultats que nous allons exposer maintenant appartiennent à un autre ordre de considérations, tirées la plupart des recherches synthétiques.

7. *Alcools isomères*. En effet, étant données d'une part l'existence de plusieurs carbures isomériques, et d'autre part les méthodes générales par lesquelles on sait former les alcools au moyen des carbures, on pouvait prévoir que les carbures isomères engendreraient des alcools isomériques. Cette conclusion, conforme à l'existence des alcools campholiques isomères (2), dont les éthers chlorhydriques sont eux-mêmes isomériques avec les chlorhydrates des carbures $C^{20} H^{16}$, a pris un caractère théorique plus précis, par suite de la découverte de l'alcool butylique normal (3), corps

(1) BEILSTEIN et KUHLBERG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 339 ; 1868.

(2) BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 150.

(3) LIEBEN et ROSSI, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 137 ; 1871.

isomère avec l'alcool butylique de fermentation ou alcool isobutylique. Mais le premier est formé par l'addition successive de quatre molécules forméniques, ajoutées une à une ; tandis que le second dérive de 2 molécules éthyliques, c'est-à-dire que les quatre molécules forméniques ont été assemblées d'abord deux à deux, avant d'être réunies dans un même composé. De même l'alcool amylique normal est distinct de l'alcool amylique de fermentation, etc.

8. *Alcools d'hydratation.* Tous les alcools isomères qui viennent d'être cités offrent la même constitution et fournissent les mêmes groupes de dérivés. Les alcools d'hydratation se comportent un peu différemment. Voici comment ces alcools ont été obtenus. Parmi les méthodes synthétiques propres à former les alcools et leurs éthers, il en est une, découverte par M. Berthelot, qui consiste à combiner directement les carbures éthyléniques avec les hydracides (1) : l'éthylène, en particulier, fournit ainsi un éther iodhydrique, identique avec celui de l'alcool ordinaire. Mais il n'en est pas de même des autres carbures, à équivalent plus élevé, comme M. Wurtz l'a découvert, en étudiant de plus près les éthers formés par la méthode précédente (2). Il a reconnu que les éthers et les alcools ainsi engendrés étaient distincts des alcools ordinaires et de leurs dérivés, et il a été conduit à établir l'existence d'une nouvelle classe très-importante, celle des alcools d'hydratation.

Leur principal caractère est emprunté à des réactions découvertes par M. Friedel (3), sur l'alcool qu'il avait obtenu par l'hydrogénation de l'acétone ; alcool identique avec celui que M. Berthelot avait préparé quelques années auparavant par l'hydratation du propylène (4). En effet, cet alcool

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. t. XLIII, p. 40 ; 1815, t. LI, p. 81 ; 1857.
(2) *Même Recueil*, 4e série, t. III, p. 129, 1864.
(3) *Comptes rendus*, t. LV, p. 53 et 292 ; 1862.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 401.

que l'on désigne sous le nom d'isopropylique, étant oxydé, ne fournit pas l'aldéhyde propylique véritable, comme le fait le véritable alcool propylique, mais un corps isomère : l'acétone. Si on pousse plus loin l'oxydation, l'alcool propylique véritable et son aldéhyde fournissent comme second terme l'acide propionique, qui renferme la même quantité de carbone; tandis que l'alcool isopropylique et l'acétone se scindent en deux acides distincts; savoir l'acide acétique et l'acide carbonique (ou formique). La constitution de ces deux alcools est donc dissemblable; et la même diversité existe en général entre les alcools proprement dits et les alcools formés par l'hydratation des carbures ou par l'hydrogénation des acétones.

9. *Alcools primaires, secondaires, tertiaires.* — Les nouveaux alcools ont été aussi désignés sous le nom d'alcools secondaires et leur théorie, formulée sous un autre point de vue, a conduit à la découverte d'une troisième classe : les alcools tertiaires. On peut en effet dériver les alcools du formène, par voie de substitution à l'hydrogène de ce carbure : l'un des quatre équivalents d'hydrogène engendrant un éther, par la substitution du chlore, puis un alcool par celle des éléments de l'eau, restent trois autres équivalents d'hydrogène. Si l'on remplace maintenant l'un d'entre eux par un résidu alcoolique, tel que le méthyle, l'éthyle, etc., on obtient l'alcool ordinaire et les alcools primaires. Deux substitutions hydrocarbonées engendrent les alcools secondaires, qui se distinguent des précédents par leur inaptitude à éprouver certaines réactions. Enfin trois substitutions hydrocarbonées engendrent les alcools tertiaires, qui représentent le terme de la réaction. Telle est la théorie formulée par M. Kolbe (1). Elle conduisit presque aussitôt M. Boutlerow (2) à former l'alcool butylique tertiaire, par la réaction

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 102; 1864.
(2) Boutlerow, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 107; 1864; t. VIII, p. 186; 1867.

du chlorure acétique sur le zinc méthyle : depuis le même savant a multiplié les exemples de cette nouvelle classe d'alcools.

10. *Aldéhydes primaires et secondaires* (*acétones*). — Ces progrès dans la théorie des alcools ont été accompagnés par des découvertes analogues dans celle des aldéhydes. En effet, aux alcools primaires répondent les aldéhydes proprement dits ; aux alcools secondaires répondent les aldéhydes secondaires ou acétones, dont la caractéristique est due principalement aux travaux de M. Friedel (1).

On peut en rattacher la constitution à celle des carbures générateurs eux-mêmes. Soit, en effet, un carbure d'hydrogène, formé par la réunion de trois molécules au moins de carbures plus simples; soit par exemple le propylène, qui résulte de l'assemblage de trois molécules de formène, F F F ; exerçons sur ce carbure complexe une réaction donnée, telle que la fixation de 2 équivalents d'oxygène ; et admettons que cette réaction s'effectue sur une des molécules génératrices, de préférence aux autres. Elle peut avoir lieu aux dépens des deux molécules extrêmes, qui n'ont éprouvé chacune qu'une seule réaction antérieure, je veux dire la réaction qui les a liées pour constituer le propylène ; on obtient ainsi dans les deux cas, un seul et même corps : l'aldéhyde propylique. Mais l'action oxydante peut aussi s'exercer sur la molécule centrale, liée déjà par deux réactions antérieures aux molécules extrêmes et qui se trouve en définitive avoir subi trois réactions successives ; le composé résultant, c'est-à-dire l'acétone, est différent de l'aldéhyde. La différence se manifeste surtout lorsqu'on fait intervenir une nouvelle réaction, capable d'agir sur la molécule centrale, telle qu'une oxydation. Celle-ci, en effet,

(1) Friedel, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 310 et 327 ; 1869. — L'interprétation donnée dans le texte n'est pas exactement celle de ce savant auteur; mais elle est conforme aux faits et aux relations générales qu'il a découverts.

scinde l'acétone en deux acides carbonés différents ; tandis que l'aldéhyde n'en produit qu'un seul, l'acide propionique.

11. *Carbonyles ou camphres.* — Des considérations analogues, tirées de l'ordre relatif des réactions, ont conduit M. Berthelot à instituer la classe des carbonyles ou camphres (1). Les carbonyles sont des aldéhydes, dérivés d'alcools et de carbures incomplets, qui peuvent engendrer non seulement des alcools par fixation d'hydrogène, mais aussi des acides bibasiques, en fixant 6 équivalents d'oxygène; et des acides monobasiques, en fixant les éléments de l'eau. Leur constitution s'explique, en admettant qu'ils sont produits par la substitution de l'oxygène à l'hydrogène dans la molécule du formène, déjà rendue incomplète, qui forme l'extrémité de la chaîne moléculaire dans le carbure complexe. De là résulte la formation d'un corps analogue à l'oxyde de carbone, jouant à la fois le rôle d'un aldéhyde et celui d'un composé incomplet, apte à ce dernier titre à fixer les éléments de l'eau ou de tout corps équivalent.

12. *Phénols.* — Dans l'huile de goudron de houille se rencontre un composé singulier, dont la nature véritable a tenu longtemps en suspens les opinions des chimistes. Les uns le regardaient comme un acide et le nommaient acide phénique ; d'autres l'assimilaient à un alcool.

Si la fonction véritable de ce principe est demeurée longtemps incertaine, c'est parce que quelques-uns de ses caractères sont analogues à ceux des acides et divers autres à ceux des alcools ; tandis que la plupart des propriétés distinctives des acides et des alcools ordinaires ne se retrouvent point dans l'étude du phénol.

Il ne fournit, par exemple, ni aldéhyde, ni acide par son oxydation. En 1860 (2), M. Berthelot a proposé d'en faire le type d'une nouvelle classe de composés, congénères des

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 1093 ; 1874.
(2) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 466.

alcools, et auxquels il a donné le nom générique de *Phénols*. Cette dénomination a été adoptée presque aussitôt par tous les chimistes; elle est demeurée dans la science, tandis que la classe nouvelle prenait chaque jour plus d'importance par ses relations avec les carbures pyrogénés et les matières colorantes.

13. *Quinons*. — Disons dès à présent que les phénols comprennent à la fois des corps monoatomiques, analogues à l'alcool ordinaire, et des corps polyatomiques, comparables au glycol et à la glycérine. Les premiers ne fournissent ni aldéhydes, ni acides par leur oxydation ; mais les seconds donnent naissance par oxydation indirecte à un type nouveau, celui des *quinons*, distingué d'abord par M. Grœbe (1), et dont l'étude l'a conduit à la synthèse de l'alizarine. Ce nouveau type semble être un type mixte, participant à la fois des deux fonctions chimiques de phénol et d'aldéhyde, et susceptible de fournir des phénols réguliers, par hydrogénation.

XI

DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

1. Les travaux exposés dans les pages précédentes sont en général relatifs aux carbures d'hydrogène, aux alcools proprement dits, aux principes volatils et aux corps qui en dérivent. Toutefois l'ensemble de ces substances ne comprend qu'une partie de la chimie organique : c'est la partie la plus simple et la mieux définie ; mais aussi c'est la plus éloignée de l'étude de ces principes immédiats, qui constituent les liquides contenus dans les êtres organisés et la trame de leurs tissus. Les corps gras neutres, les matières sucrées et les substances analogues à l'albumine demeurent en dehors de ces premiers groupes.

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, 2e série, t. XI, p. 323, 1869.

Cependant les années comprises entre 1854 et 1860 ont vu réaliser tout un ensemble de recherches qui tendent à rattacher les corps gras neutres et les matières sucrées, par les liens d'une même théorie générale : ces principes se trouvent maintenant compris dans des cadres réguliers, analogues aux cadres de la chimie des principes volatils, mais plus étendus. Enfin, les travaux qui ont conduit à formuler cette nouvelle théorie sont fondés sur des actions plus délicates et plus rapprochées de celles qui président aux métamorphoses de la matière dans les êtres vivants, que les actions violentes auxquelles on avait eu généralement recours jusqu'à présent dans l'étude des alcools proprement dits.

2. *Constitution analytique des corps gras neutres.* — Les recherches relatives à la synthèse des corps gras neutres sont le point de départ de ces nouvelles relations.

Les découvertes de M. Chevreul avaient fixé les idées des chimistes sur la constitution analytique des corps gras neutres, et défini les relations précises que ces principes immédiats présentent vis-à-vis des acides gras et de la glycérine, qui résultent de leur décomposition. Après avoir exposé l'ensemble des résultats fondamentaux, auxquels il était parvenu, après avoir marqué le terme qu'il avait atteint, M. Chevreul avait assigné, de la manière suivante, le sujet des recherches futures, sans dissimuler combien le succès de ces nouveaux travaux lui paraissait douteux et éloigné : « Nous « avons vu que la phocénine et la butyrine, qui ne sont pas « acides, donnent, quand on les traite par la potasse, des « acides et de la glycérine;... les éthers végétaux, qui pas- « sent pour être des combinaisons d'acides et d'alcools, pré- « sentent des propriétés analogues. Ils ne sont pas acides; « quand on les traite par la potasse, ils se réduisent en « alcool et en acides.... D'après ces analogies n'a-t-on pas « quelques raisons pour considérer la phocénine et la bu- « tyrine comme des combinaisons d'acides odorants et de

« glycérine anhydre, ou plutôt d'une substance formée « d'oxygène, de carbone et d'hydrogène qui, en fixant de « l'eau, constitue la glycérine. Si on admet le rapprochement « que je fais entre la composition immédiate des éthers vé- « gétaux et celle de la phocénine et de la butyrine, on ne « peut s'empêcher de l'étendre à la stéarine et à l'oléine, car « celles-ci ont la plus grande analogie avec la phocénine et « la butyrine par la manière dont elles se comportent..., « non-seulement lorsqu'elles sont exposées à l'action des « alcalis, mais encore dans leurs autres réactions. » Tout en formulant ces rapprochements, M. Chevreul jugeait cependant nécessaire de résumer l'explication de la sponification sous deux points de vue essentiellement différents, savoir : « (*a*) Dans l'hypothèse où les corps gras saponifia- « bles sont considérés comme immédiatement formés « d'oxygène, de carbone et d'hydrogène ; (*b*) dans l'hypothèse « où ils sont considérés comme immédiatement formés d'a- « cides gras et d'un composé qui, en fixant de l'eau, forme « la glycérine. » Puis il ajoutait ces mots, qui correspondaient alors à l'état de la science : « Les conjectures... relatives à « l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs « espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses « qu'on ne pourra guère démontrer complétement (1). »

A la suite des travaux qui fixèrent, il y a trente ans, les bases de la théorie des alcools proprement dits, on s'accorda généralement à regarder la glycérine comme une sorte d'alcool. Les expériences de M. Pelouze, relatives à la formation des acides glycérisulfurique et glycériphosphorique (2), vinrent à l'appui de cette manière de voir. Néanmoins le caractère véritable de la glycérine demeurait incertain et entouré d'obscurités ; la proportion considérable d'oxygène contenue dans la glycérine l'écartait extrêmement de tous

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 444 et suivantes ; 1823.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 21 ; 1836. — *Comptes rendus*, t. XXI, p. 720 ; 1845.

les alcools connus à cette époque ; enfin les corps gras naturels, malgré les recherches persévérantes et les analyses multipliées dont ils avaient été l'objet, n'avaient pas pu se plier à une théorie régulière et à des formules comparables à celles des éthers proprement dits. Ce qui augmentait les incertitudes, c'est qu'on n'avait réussi à former, par des méthodes artificielles, aucun corps gras neutre véritable, identique avec les corps gras naturels (1).

3. *Synthèse des corps gras neutres.* — Toutes ces obscurités sont maintenant dissipées ; la synthèse est venue apporter aux travaux analytiques son contrôle définitif, préciser le caractère de la glycérine, fixer la formule et la constitution des corps gras neutres, en montrant comment l'art pouvait les reproduire (2). Les résultats que la synthèse a obtenus sont d'autant plus nets, qu'ils s'effectuent par des méthodes directes, et à l'aide du jeu régulier des affinités réciproques entre les principes organiques. Le seul élément nouveau qui intervient pour compenser la faiblesse de ces affinités, c'est l'emploi du temps ; mais par là même la formation artificielle des corps gras neutres se rapproche encore des conditions compatibles avec les milieux organisés.

En effet, reprenant la glycérine et les acides gras, l'acide stéarique par exemple, il suffit de les maintenir ensemble en contact, à la température ordinaire, pendant plusieurs mois,

(1) PELOUZE et GELIS avaient bien obtenu un composé, qu'ils avaient désigné sous le nom de *Butyrine ;* mais ce corps renfermait, suivant son mode de préparation, du chlore ou de l'acide sulfurique, inhérent à sa constitution, et dont on n'avait pas réussi à effectuer la séparation effective, parce que l'on en ignorait le rôle théorique. En effet ce composé, formé par la réaction simultanée des acides butyrique et chlorhydrique (ou sulfurique) sur la glycérine, dérive de ces deux acides simultanément. C'est, comme les expériences ultérieures l'ont démontré, une butyro-chlorhydrine ou une butyro-sulfurine, mais non une butyrine véritable, formée uniquement d'acide butyrique et de glycérine, comme la butyrine naturelle.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLI, p. 216 ; 1854.

pour opérer leur combinaison. Ce résultat atteste très-nettement l'existence des affinités réciproques, qui tendent à réunir les deux corps ; mais la proportion de stéarine qui prend ainsi naissance est extrêmement faible. Pour l'augmenter, il est nécessaire d'exalter les affinités par le concours de la chaleur. A 100 degrés, on produit une proportion de stéarine plus notable ; mais il est encore nécessaire de prolonger l'action pendant plusieurs semaines. A 200 degrés, au contraire, quelques heures de contact suffisent pour combiner, en proportion considérable, la glycérine et l'acide stéarique. On obtient par là une stéarine, qui est neutre, comme la stéarine naturelle, et résoluble comme elle par saponification en acide stéarique et en glycérine. Il semble donc que l'on ait atteint le résultat que l'on poursuivait.

Cependant, en examinant de plus près cette première stéarine artificielle, on reconnaît qu'elle n'est pas identique avec la stéarine naturelle. Sa composition est comparable de tous points avec celle des éthers de l'alcool ordinaire ; mais elle diffère de la stéarine naturelle, parce qu'elle renferme une quantité moindre d'acide gras, une proportion plus grande de glycérine.

De là la nécessité de nouvelles tentatives, dans lesquelles on prend les produits des premiers essais comme point de départ. On fait agir de nouveau sur l'acide stéarique le composé neutre obtenu tout d'abord. En opérant dans les mêmes conditions de temps et de température que ci-dessus, on obtient une seconde stéarine. Neutre comme la première, elle s'en distingue, parce qu'elle renferme une proportion d'acide gras double, unie à la même proportion de glycérine. C'est là un fait inattendu, sans analogue dans la théorie des éthers. Cependant le nouveau composé n'est pas identique avec la stéarine naturelle ; car cette dernière fournit une proportion d'acide supérieure à celle que contient le corps artificiel.

On est donc conduit à faire agir encore une fois l'acide

stéarique sur la seconde stéarine artificielle. Les deux corps se combinent en effet. Ils donnent naissance à une troisième stéarine, neutre comme les deux autres, mais dans laquelle la proportion d'acide gras est triple de celle que renferme la première. A ce moment on est parvenu au but : le nouveau composé est précisément identique avec la stéarine naturelle, et ce n'est pas là le seul intérêt que présente sa formation. En effet, la suite des procédés à l'aide desquels on l'a réalisée constitue une méthode générale. Elle s'applique à la génération de tous les autres corps gras naturels. Voilà comment la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, la phocénine, bref les principes immédiats des graisses animales et des huiles végétales se trouvent reproduits par la synthèse chimique.

Une remarque essentielle au point de vue de la philosophie des sciences trouve ici sa place. Pour aborder la reproduction d'un composé naturel, il est souvent nécessaire d'élever un édifice entier, fondé sur la formation d'êtres artificiels. C'est l'examen de ces derniers qui conduit à reconnaître les lois générales de la composition des êtres naturels et la voie suivant laquelle leur étude, soit analytique, soit synthétique, peut être poursuivie avec quelque espérance de succès. Mais, en retour, le succès d'une synthèse particulière présente une fécondité singulière, toutes les fois qu'il résulte de la découverte d'une loi générale. Cette réflexion s'applique d'une manière frappante aux méthodes sur lesquelles l'art s'appuie pour effectuer la formation des corps gras naturels. En effet, les travaux qui conduisent à ce résultat constituent en même temps le fondement d'une nouvelle théorie générale, celle des *alcools polyatomiques*.

4. *La Glycérine alcool triatomique*. On vient de dire que la glycérine a la propriété de se combiner aux acides gras, suivant trois proportions, pour donner naissance à trois séries de composés neutres ; la même aptitude s'observe entre la glycérine et un acide quelconque, et l'on obtient ainsi trois

séries générales de composés, comparables aux éthers par toutes leurs propriétés. On peut même combiner la glycérine avec les hydracides, et obtenir tout un ensemble de composés chlorhydriques, bromhydriques, etc., neutres comme les éthers et formés toujours suivant la même loi générale que les combinaisons de la glycérine avec les acides gras.

D'après ces faits, on voit que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool les mêmes relations que l'acide nitrique vis-à-vis de l'acide phosphorique. Le premier acide est monobasique et le second tribasique. Car l'acide nitrique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels : les nitrates monobasiques ; tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels. De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres : les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau; tandis que la glycérine produit avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres, toutes trois comparables aux éthers, mais formées par l'union d'un seul équivalent de glycérine, et de 1, 2, 3 équivalents d'acide, avec séparation de 2, 4, 6 équivalents d'eau.

Ce n'est pas tout : cette théorie conduit à une conséquence nouvelle, qui n'a point d'analogue dans l'étude des anciens alcools et qui augmente singulièrement la richesse des composés susceptibles d'être formés avec la glycérine. En effet, au lieu d'unir la glycérine avec 2 ou 3 équivalents d'un même acide, on peut encore former des combinaisons neutres par l'union d'un seul équivalent de glycérine avec deux, et même avec trois acides différents ; on obtient ainsi des substances complexes, d'autant plus remarquables, que leurs semblables se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels. De là résulte une variété presque infinie de combinaisons formées par l'union de la glycérine avec un petit nombre de composés simples.

Tous ces faits peuvent être résumés par un mot : la glycérine est un *alcool triatomique* (1).

La nature véritable de la glycérine étant ainsi éclaircie par l'expérience, il suffit d'appliquer à cette substance, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool ordinaire, non-seulement de la part des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire, par une généralisation probable et régulière, la formation d'une multitude immense de composés, comparables à ceux que fournit l'alcool ordinaire, mais infiniment plus variés.

5. *Les fonctions mixtes.* Précisons cette notion par quelques développements (2). Un alcool triatomique, disons-nous, équivaut à 3 molécules d'alcool monoatomique, intimement unies et inséparables; il peut offrir chacune des réactions d'un alcool monoatomique répétées une fois, deux fois, trois fois ; ou bien encore 2 ou 3 réactions différentes, successivement accomplies. Ce principe général des réactions accumulées comprend toute la théorie des alcools polyatomiques. Il peut se réunir par un algorithme très-simple :

Soit a un alcool monoatomique, et b, b', b'' ses dérivés, formés suivant une équation définie, qui peut être la même ou différente pour b, b', b'' :

(1) Les faits et les idées générales relatives à toute cette théorie ont été développés pour la première fois dans le Mémoire suivant : BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 668 et 672 ; 6 avril 1854. — *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 317 ; 1854, t. XLVII, p. 351, 1856 ; t. LII, p. 428 ; 1858. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 440 ; t. II, p. 24, 131, 163, etc. — *Leçons sur les principes sucrés*, professées en 1862 devant la Société chimique de Paris, p. 214, 224, 227, etc.

Quant aux mots d'*alcool polyatomique*, d'*alcool triatomique*, etc., ils ont été employés pour la première fois dans le Mémoire du même auteur relatif aux combinaisons mannitiques; 1856. — Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 428.

(2) Voir les Mémoires cités plus haut et spécialement la *Chimie organique fondée sur la synthèse* et les *Leçons sur les principes sucrés*, 1858-1862.

$$a + x - y = b,$$
$$a + x' - y' = b'.$$
$$a + x'' - y'' = b''.$$

Un alcool triatomique sera représenté par

$$(a + a + a) = \mathrm{T};$$

il fournira :

1° Des dérivés primaires, correspondants à $b + 2\,a$, c'est-à-dire

$$T + x - y;\ T + x' - y';\ T + x'' - y''.$$

2° Des dérivés secondaires correspondant à $b + b' + a$, c'est-à-dire $T + (x - y) + (x' - y')$. On peut se représenter ces dérivés secondaires, en les rattachant aux dérivés primaires, envisagés comme jouant eux-mêmes le rôle d'alcools.

3° Des dérivés tertiaires, correspondant à $b + b' + b''$, c'est-à-dire

$$T + (x - y) + (x' - y') + (x'' - y'')$$

On peut se représenter ces dérivés tertiaires, en les rattachant soit aux dérivés secondaires, envisagés comme jouant eux-mêmes le rôle d'alcools monoatomiques ; soit aux dérivés primaires, envisagés comme jouant le rôle d'alcools diatomiques. On voit ici, et cette conséquence a été signalée dans les travaux cités plus haut et dès l'origine de la théorie, apparaître une nouvelle notion, celle des *corps à fonction mixte* ou *complexe*. En effet les dérivés primaires remplissent deux fonctions, savoir : la fonction nouvelle qui résulte de leur réaction génératrice, et la fonction d'un alcool diatomique, qui résulte de la capacité de réaction de la glycérine incomplétement exercée. — Ce sont, par exemple, à la fois des éthers et des alcools diatomiques ; c'est-à-dire des *éthers alcools;* ou bien des *aldéhydes alcools*, des *acides alcools*, des *alcalis alcools*, etc.

Les dérivés secondaires de la glycérine pourront représenter deux ou trois fonctions réunies, suivant qu'ils résulteront de deux réactions semblables ou différentes : ce seront des diéthers-monoalcools, des dialdéhydes-monoalcools, des diacides-alcools (acides bibasiques), des diammines alcools ; ou bien encore, des acides-éthers-alcools, des aldéhydes-éthers-alcools, etc.

Enfin les dérivés tertiaires pourront exercer deux ou trois fonctions simultanées, toujours suivant la nature des réactions qui les engendrent ; tels sont les acides-diéthers, les acides aldéhydes, les acides-alcalis cumulant deux fonctions en apparence contradictoires, etc.

C'est ainsi que la notion des fonctions mixtes ou complexes s'est introduite dans la science, comme une conséquence immédiate de la découverte des alcools polyatomiques. Elle est indépendante de toute hypothèse fondée sur les radicaux ou les formules.

On peut d'ailleurs la traduire par divers langages et systèmes de notations : mais cette traduction n'ajoute rien à l'idée générale qu'elle exprime et qui en est, je le répète, indépendante.

6. *Les matières sucrées alcools polyatomiques.* Les conséquences de cette théorie n'ont pas tardé à être poussées plus loin et à servir de base à de nouvelles expériences de découvertes. Dans les unes, on a généralisé la théorie et on l'a étendue à l'étude d'un grand nombre de matières analogues à la glycérine, telles que la mannite, la dulcite, la pinite, la quercite, la glucose, l'érythrite, etc., bref la plupart des principes sucrés naturels. Tous ces corps se comportent comme la glycérine ; ils constituent également des alcools polyatomiques. On reviendra bientôt sur ce nouvel ordre de faits dont la découverte remonte à 1855 (1).

(1) BERTHELOT, *Comptes-Rendus*, t. XLI, p. 452, 1855. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 297, 1856. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 165. — *Leçons sur les principes sucrés*, etc.

D'autres travaux, postérieurs à la découverte du caractère polyatomique des matières sucrées, ont établi des liens définis entre la glycérine et les matières volatiles proprement dites : ils ont conduit à la rattacher aux mêmes carbures d'hydrogène que les anciens alcools. Il suffira de dire que la glycérine peut être transformée facilement en propylène (1) : entre ce carbure d'hydrogène, d'une part, et les éthers chlorhydrique et bromhydrique de la glycérine, d'autre part, on a démontré des relations du même ordre que celles qui rattachent au propylène ses dérivés chlorurés et bromurés (2). Et ces relations ont bientôt conduit à la synthèse de la glycérine elle-même (3).

Ces notions générales ont pris presque aussitôt une fécondité nouvelle entre les mains d'autres expérimentateurs.

7. *Les glycols.* En effet l'existence de la glycérine, alcool triatomique, rapprochée de celle de l'alcool ordinaire, monoatomique, a conduit M. Wurtz à penser (4) « qu'il devait exister « entre la glycérine et l'alcool des combinaisons intermédiai- « res, dont la molécule serait diatomique, et qui..... corres- « pondraient aux acides bibasiques. Ces alcools diatomiques, « en se combinant à deux molécules d'acide monobasique, « formeraient des composés intermédiaires entre les éthers « et les corps gras neutres. L'expérience n'a pas démenti « cette prévision. » L'alcool ainsi formé a été nommé « *glycol*, « parce qu'il se rapproche à la fois par ses propriétés de l'al- « cool proprement dit et de la glycérine, entre lesquels il se « trouve placé. »

Son étude a été développée par l'examen de ses éthers com-

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1855.

(2) Berthelot et de Luca, même Recueil, 3e série, t. XLVIII, p. 320; 1856; et t. LI, p. 58 ; 1857.

(3) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 94, 1857 ; la démonstration a été complétée par Friedel et da Silva, *Comptes-Rendus*, t. LXXVI, p, 1594 ; 1873.

(4) *Comptes-Rendus*, t. XLIII, p. 199; juillet 1856. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 400; 1859.

posés, par celle de ses dérivés acides(1), par celle de son éther simple, autrement dit oxyde d'éthylène, corps remarquable en raison de son aptitude extrême à entrer en réaction, et de sa tendance à former des types condensés.

Ce qui fait surtout l'importance du glycol, ce sont les relations synthétiques que sa formation établit entre les carbures d'hydrogène et les alcools diatomiques. En effet, le glycol s'obtient au moyen du bromure d'éthylène, qui en représente l'éther dibromhydrique : de là résulte une méthode générale pour préparer les alcools diatomiques au moyen des chlorures, bromures, etc., formés par les hydrogènes carbonés.

8. *Divers alcools polyatomiques.* Il fut dès lors établi, et confirmé par de nombreuses expériences, qu'à tout carbure d'hydrogène, répond non-seulement un alcool monoatomique qui en diffère par 2 équivalents d'oxygène de plus, mais auss un alcool diatomique qui renferme 4 équivalents d'oxygène en excès. — La formule de la glycérine, généralisée de la même manière, conduit à admettre aussi l'existence d'un alcool triatomique répondant à tout carbure d'hydrogène, dont il différerait par l'addition de 6 équivalents d'oxygène. Mais un seul de ces alcools a pu être formé avec pleine certitude jusqu'à ce jour (2). — De même l'érythrite (3) a fourni le type d'un alcool tétratomique, renfermant 8 équivalents d'oxygène.

La découverte des alcools d'un ordre plus élevé, ou pour mieux dire, l'attribution inattendue de ce caractère aux principes sucrés, fondée sur des expériences précises, avait été déjà faite dès 1855, par M. Berthelot, comme nous l'avons

(1) Voir page 109 du présent ouvrage.

(2) *Stycérine*, par GRIMAUX, *Bull. de la Soc. Chimique*, 2e série, t. XX, p. 118; 1873.

(3) La fonction d'alcool polyatomique de l'Erythrite a été démontrée par les expériences de M. Berthelot; mais sa vraie formule n'a été fixée que depuis les travaux de M. DE LUYNES, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 385; 1864.

déjà rappelé, un an avant la découverte du glycol. Bornons-nous à signaler en ce moment la mannite, qui fournit le type d'un alcool hexatomique (1), renfermant 12 équivalents d'oxygène.

Les formules suivantes résument ces relations :

Carbures $C^{2n}H^{2n+2}$
Alcools monoatomiques : $C^2H^4O^2$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.
Alcools diatomiques : $C^4H^6O^4$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^4$ (glycol).
Alcools triatomiques : $C^6H^8O^6$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^6$ (glycérine).
Alcools tétratomiques : $C^8H^{10}O^8$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^8$ (érythrite).
Alcools pentatomiques : $C^{10}H^{12}O^{10}$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^{10}$.
Alcools hexatomiques : $C^{12}H^{14}O^{12}$ et $C^{2n}H^{2n+2}O^{12}$ (mannite).

Non-seulement on a obtenu les alcools polyatomiques correspondants aux alcools normaux ; mais il existe de tels alcools pour les diverses classes de carbures ; il en existe aussi qui répondent aux caractères d'alcools d'hydratation (terpine ; hydrates d'allyle, etc) ; enfin les phénols polyatomiques ne sont ni moins multipliés ni moins importants que les alcools eux-mêmes.

Chaque alcool polyatomique engendre des dérivés innombrables, par combinaison, déshydratation ; condensation, réduction , oxydation etc. ; ces corps sont tellement multipliés que nous devons renoncer ici à donner le tableau, même résumé, des travaux dont ils ont été l'occasion, nous bornant à rappeler, outre les noms déjà cités, ceux de MM. Reboul (2), Lourenço (3), Maxwell Simpson (4) Wanklyn, et Erlen-

(1) BERTHELOT, *Chimie organique, fondée sur la synthèse*, t. II, p. 165. — *Leçons sur les principes sucrés*, p. 262. — Sur l'historique de la formule véritable de la mannite, voir *Comptes Rendus*, t. LV, p. 499.

(2) Des Ethers du Glycide, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 5 ; 1860. — Voir aussi BERTHELOT, même Recueil, t. LII, p. 450 ; 1858.

(3) Même Recueil, 3e série, t. LXVII, p. 257 ; 1863. Types condensés.

(4) Même Recueil, 3e série, t. LXI, p. 224 ; 1861, Synthèse de l'acide succinique, t. LXVIII, p. 217. — Acides tribasiques, 1863.

meyer (1), Perkin (2), Kekulé (3), Grimaux (4), sans parler de bien d'autres savants contemporains.

Mais les études relatives aux principes sucrés doivent nous arrêter davantage, à cause de leur importance physiologique.

XII

DES PRINCIPES SUCRÉS.

1. Aux débuts de la chimie moderne, le principe doux des huiles ou glycérine, le sucre de manne ou mannite et les sucres proprement dits, étaient réunis dans un même groupe, en vertu de ces analogies vagues et indéfinies, qui résultent d'une première vue générale des phénomènes. Neutres, très-solubles dans l'eau, peu ou point volatils, doués d'un goût sucré, fort altérables par les acides et par les alcalis, les principes immédiats ci-dessus dénommés avaient été rapprochés les uns des autres, en raison de ces caractères communs, d'ailleurs peu précis. Mais bientôt, à la suite d'une étude plus attentive, les rapprochements semblèrent s'évanouir. On pensa qu'ils reposaient plutôt sur des apparences superficielles que sur une ressemblance vraiment sérieuse et profonde. En effet, la composition de ces divers principes, aussi bien que leurs réactions, paraissaient devoir les ranger dans des catégories extrêmement différentes. On reconnut que les sucres proprement dits, le sucre de canne et le sucre

(1) Même Recueil, 3e série, t. LXV, p. 364; 1862. Réduction de la mannite.

(2) Même Recueil, 4e série, t. XV, p. 448. Dérivés de l'aldéhyde salicylique, fonction complexe; 1868. — *Journal of the Chem. Society*, 2e série, t. VI, p. 53; 1866.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 128; 1872. Glycol butylénique, produit de condensation de l'aldéhyde. — WURTZ, Recherches sur l'aldol, aldéhyde alcool qui dérive de ce glycol, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1361; 1872.

(4) *Annales de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 331; 1872.

de raisin par exemple, étaient formés par l'union du carbone avec l'hydrogène et l'oxygène, pris dans les proportions convenables pour former de l'eau; sous l'influence des ferments, ces principes se métamorphosaient rapidement en alcool et en acide carbonique : ils étaient aptes à s'unir aisément avec les bases énergiques, à la façon des acides faibles; enfin ils étaient tout à fait dénués de volatilité. La mannite s'écartait des sucres, parce qu'elle renfermait un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau; elle s'en écartait encore, parce qu'elle résistait à l'action des ferments. Enfin la glycérine, plus hydrogénée que la mannite et aussi peu fermentescible, pouvait être volatilisée par l'action de la chaleur. Sa formation aux dépens des corps gras, dans lesquels elle semblait combinée avec des acides et douée de la faculté de neutraliser ces acides, éloignait encore davantage la glycérine des substances précédentes, pour la rapprocher jusqu'à un certain point des alcools proprement dits.

2. Cependant les caractères de la glycérine, de la mannite et des sucres sont plutôt dissemblables qu'incompatibles. Une étude nouvelle et plus profonde, entreprise à la suite des recherches relatives à la synthèse des corps gras neutres, a conduit M. Berthelot à rapprocher ces diverses matières sucrées les unes des autres. Il est aujourd'hui démontré que toutes possèdent les réactions et les propriétés fondamentales, qui avaient été regardées jusqu'ici comme particulières à quelques-unes. Non-seulement toutes ces substances sont neutres, sucrées, très-solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur, par les alcalis, par l'acide nitrique d'une manière pareille, comme on l'a dit plus haut : l'importance de ces analogies générales pourrait être contestée. Mais le carbone contenu dans l'équivalent de tous les principes sucrés est un multiple de 6; tous forment avec les bases énergiques des combinaisons comparables les unes aux autres. Toutes présentent une tendance marquée à donner naissance

à des composés humoïdes, sous l'influence des agents déshydratants. Ce n'est pas tout encore : on a établi que les sucres, la mannite, la glycérine, etc., sont susceptibles d'éprouver dans des conditions convenables les mêmes phénomènes de fermentation (1), en engendrant les mêmes produits définis : alcool, acides lactique, butyrique, etc. Enfin, et c'est ici le point capital, il a été démontré que tous ces principes sucrés sont susceptibles de s'unir aux acides dans plusieurs proportions, de façon à donner naissance à des combinaisons neutres, analogues aux corps gras, et formées suivant les mêmes lois fondamentales (2).

Bref, toutes ces substances sont des alcools polyatomiques, et il demeure établi que les principes sucrés et leurs dérivés constituent un groupe naturel de composés chimiques, du même ordre que le groupe des corps dérivés des carbures d'hydrogène et des alcools proprement dits. L'importance du nouveau groupe est d'autant plus grande que les principes qu'il comprend sont extrêmement répandus dans les êtres organisés; ils résultent directement de la transformation des principes insolubles qui forment la trame des tissus végétaux et celle de plusieurs tissus animaux; leurs réactions présentent souvent une analogie frappante avec les phénomènes chimiques qui se passent dans les êtres vivants. Un grand nombre d'entre eux et de leurs dérivés s'y rencontrent en effet, sous la forme de principes immédiats naturels. On peut même espérer que beaucoup d'autres composés de même espèce, découverts d'abord par voie synthétique et artificielle, seront retrouvés un jour, par les procédés analytiques dans les organes de ces mêmes êtres.

C'est ainsi que la théorie des alcools a pris une généralité

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322; 1857. — Même Recueil, p. 369.

(2) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452; 1855; et Livre III de la *Chimie organique fondée sur la synthèse*. — *Leçons sur les principes sucrés*, professées en 1862 devant la *Société Chimique* de Paris.

immense. Son application aux principes sucrés mérite une attention toute particulière; car elle a fait entrer les théories de la chimie organique, jusque-là restreintes aux carbures et aux matières volatiles, dans un champ nouveau et qui touche plus directement aux transformations que la matière éprouve dans les êtres vivants.

3. Résumons ces nouveaux progrès de la chimie organique. La mannite en est le point de départ : la mannite, disons-nous, est un alcool hexatomique. A ce titre elle ne fournit pas seulement les six séries normales de composés, prévues par la théorie ; mais elle peut aussi perdre les éléments de l'eau et engendrer un dérivé : la mannitane, qui remplit encore le rôle d'alcool polyatomique dans ses combinaisons (1). Entre les dérivés nombreux de la mannite, il en est un particulièrement remarquable, c'est le premier terme de son oxydation : ce corps en effet offre la composition d'une glucose véritable. Sa fonction est complexe; car c'est à la fois un alcool pentatomique et un aldéhyde monoatomique (2). Si l'on observe que la glucose reproduit la mannite, par hydrogénation on sera conduit à attribuer cette même fonction complexe, d'alcool aldéhyde, à la plupart des glucoses naturelles. Les glucoses deviennent ainsi des fonctions complexes, rentrant dans les cadres généraux de la chimie. Leur distinction même en corps isomères répond à l'existence de plusieurs alcools isomères avec la mannite.

4. Telle est en effet la dulcite, caractérisée par son aptitude à former de l'acide mucique sous l'influence oxydante de l'acide azotique ; tandis que la mannite fournit un isomère :

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 85; 1856. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 165. — *Leçons sur les principes sucrés*, p. 262. — Les relations qui existent entre les dérivés de la mannite et ceux de la mannitane ont été précisées par G. Bouchardat, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 210; 1872.

(2) Berthelot, *Leçons sur les principes sucrés*, professées en 1862, page 327.

l'acide saccharique. La dulcite (1) est un alcool hexatomique, comme la mannite dont elle reproduit les aptitudes et les réactions fondamentales. Son oxydation engendre une glucose spéciale, à la fois aldéhyde et alcool pentatomique. Réciproquement l'hydrogénation de la galactose, glucose qui dérive du sucre de lait, engendre synthétiquement la dulcite (2). Deux séries, fondamentales parmi les principes naturels, se rattachent ainsi l'une à la mannite, l'autre à la dulcite, envisagées comme alcools générateurs. En voici le tableau (3) :

Principes qui fournissent de l'acide murique.	Principes qui fournissent de l'acide saccharique.
Dulcite, $C^{12}H^{14}O^{12}$	Mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$
Glucose lactique ou galactose, $C^{12}H^{12}O^{12}$	Levulose, glucose ordinaire, etc. $C^{12}H^{12}O^{12}$
Lactose ou sucre de lait; Mélitose; $C^{24}H^{22}O^{22}$	Saccharose ou sucre de canne, tréhalose, etc. $C^{24}H^{22}O^{22}$
Gommes solubles,	Dextrines.
Gommes insolubles et mucilages.	Amidons et principes ligneux.

La constitution des glucoses étant établie, elle est devenue l'origine de nouvelles découvertes, qui ont complété les relations des sucres les uns avec les autres, ainsi qu'avec les principes naturels qui sont capables de fournir des sucres par leurs transformations.

5. *Saccharides et Glucosides*. On désigne par ces noms des corps susceptibles de se dédoubler sous l'influence des agents d'hydratation, avec formation d'un sucre et d'une autre matière. Ces principes se rencontrent dans les écorces, dans les racines, dans les feuilles, dans les fruits, dans les semences, dans les liquides d'une multitude de plantes. Ils comprennent la plupart des matières extractives et amères, diverses gommes résines, plusieurs corps de la nature des tannins, quelques matières colorantes, un certain nombre de corps les plus actifs de la matière médicale, enfin les corps

(1) BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 207, et surtout G. BOUCHARDAT, *loco citato*, p. 145.
(2) G. BOUCHARDAT, *loco citato*, p. 74.
(3) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 240.

analogues à la salicine, à l'amygdaline, à la phlorizine, tous corps parfaitement définis.

La constitution de ces principes a été l'objet de nombreuses discussions. On a surtout controversé l'origine des sucres qui résultent de leur transformation. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance primitive, alors qu'elle donne naissance à un sucre, est détruite sans retour par la décomposition qu'elle subit; d'après cette opinion, les corps qui en dérivent ne présentent avec le principe générateur aucune relation nécessaire et indépendante du réactif spécial qui en provoque la formation.

Au contraire, on peut soutenir que cette décomposition est, dans la plupart des cas, un simple dédoublement : elle se borne à mettre en liberté des corps préexistants et intimement combinés les uns avec les autres. Dans les cas mêmes où l'action des réactifs modifie la combinaison, autrement que par simple fixation ou soustraction d'eau, elle ne s'exerce pas d'une manière accidentelle; mais, comme le prouvent les métamorphoses des corps gras et celles de la salicine, cette action des réactifs peut toujours s'expliquer par l'influence distincte que les agents chimiques exerceraient sur chacun des composés préexistants.

C'est ici que la synthèse doit intervenir d'une manière décisive.

Elle a déjà tranché la question, au moins dans sa signification la plus générale; en effet on réussit à former, par voie de combinaison directe (1), tout un ensemble de substances comparables aux principes naturels dont il s'agit.

Si la mobilité de ces derniers et le peu de stabilité des sucres, que l'on peut considérer comme leurs générateurs, opposent encore de grands obstacles à leur reconstitution artificielle; cependant l'étude des combinaisons analogues qui ont été obtenues directement suffit dès à présent pour

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 271, 289, 301, (1860). — SCHUTZENBERGER, *Comptes-Rendus*, t. LXI, p. 485, 1866.

définir la loi des séries fondamentales et le caractère général des méthodes synthétiques relatives à ces nouveaux problèmes.

6. Pour manifester l'étendue de ces études, il suffira de rappeler que le tableau des combinaisons qui dérivent des sucres comprend les objets suivants :

1° Combinaisons des sucres avec les acides et composés analogues, tant naturels qu'artificiels ;

2° Combinaisons des sucres avec les autres alcools, avec les autres sucres, et avec les principes naturels analogues ;

3° Combinaison des sucres avec les aldéhydes ;

4° Dérivés ammoniacaux des sucres ;

5° Combinaisons des sucres avec les bases ;

6° Corps dérivés des sucres par déshydratation ;

7° Dérivés par réduction ;

8° Dérivés par oxydation.

Il serait facile de présenter ce tableau dans toute sa généralité théorique, en s'appuyant sur le caractère polyatomique des sucres ; on serait ainsi conduit à des développements et à des algorithmes semblables à ceux qui ont été donnés à l'occasion des combinaisons glycériques (page 188). Sans entrer dans ce détail, il suffira de dire ici que l'application de ces notions générales aux glucosides et aux saccharides naturels en explique très-nettement la constitution et les métamorphoses. Elle s'applique notamment avec la dernière précision aux glucosides les mieux connus, tels que la salicine et l'amygdaline (1).

7. *Saccharoses.* Le partage des sucres en deux classes, les glucoses et les saccharoses, est une conséquence des mêmes théories (2). En effet le sucre de canne et les corps isomères (saccharoses) sont de véritables éthers mixtes, constitués

(1) *Leçons sur les principes sucrés*, professées en 1862, etc., p. 299 et 305. — Voir mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 334, 346 ; 1872.

(2) *Leçons sur les principes sucrés*, p. 277.

par la réunion de deux glucoses proprement dites, soit isomères, soit identiques. Les réactions et dédoublements du sucre de canne et ceux du mélitose sont l'origine de cette opinion, aujourd'hui adoptée par presque tous les chimistes, et qui conduiront sans doute prochainement à la synthèse du sucre de canne.

8. *Polysaccharides, hydrates de carbone* (1). Non-seulement les glucoses, envisagées comme alcools polyatomiques, peuvent se combiner deux à deux, pour engendrer des saccharoses ; mais elles peuvent aussi, par une perte d'eau plus considérable, engendrer : soit des anhydrides des glucoses, répondant à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$; soit des anhydrides des saccharoses, répondant à la formule $C^{24}H^{20}O^{20}$, tels que la dextrine (dissacharides). Ceux-ci jouent encore le rôle d'alcools polyatomiques et, comme tels, ils peuvent s'unir avec perte d'eau à chacune des glucoses primitives, pour engendrer des trisaccharides isomères, $C^{36}H^{30}O^{30}$, lesquels sont encore des alcools. Ces derniers peuvent dès lors produire des tétrasaccharides isomères, $C^{48}H^{40}O^{40}$, caractérisés par l'ordre de la nature de leurs dédoublements successifs. La condensation de la molécule peut ainsi croître successivement, en donnant lieu à une progression indéfinie de composés polymères.

Les amidons, les gommes, les principes ligneux représentent sans doute les applications de cette théorie : si leur étude n'est pas encore assez avancée pour permettre de préciser davantage, il n'en est pas moins certain que l'on peut apercevoir désormais dans quel ordre d'idées cette étude doit être poursuivie. La question de la constitution des hydrates de carbone, demeurée jusqu'ici obscure à cause de l'absence d'idées théoriques, peut être désormais abordée, suivant une direction précise et qui réserve aux investiga-

(1) Même ouvrage, p. 287. — Voir mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 335, 364 et suivantes.

teurs les découvertes les plus intéressantes pour la physiologie végétale.

Ce qu'il y a de plus nouveau dans cette manière de concevoir la multiplicité presque indéfinie des hydrates de carbone, c'est que ces corps se trouvent dériver des sucres; au lieu d'en être les générateurs, comme on l'avait admis jusqu'à présent. C'est un changement radical dans le point de vue.

CHAPITRE VI

HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE JUSQU'EN 1860.

I

Nous avons passé en revue les principales classes des substances organiques, et nous avons dit par quelles méthodes générales on était arrivé à les définir et à les analyser. Reste à montrer comment on peut les composer au moyen des corps élémentaires. C'est le problème fondamental de la chimie organique.

Jusqu'à ces dernières années ce problème était demeuré presque inabordable. On ne pouvait songer à l'attaquer, tant qu'on n'a point su définir les principes immédiats naturels ; tant qu'on n'a point connu les lois qui président à leurs métamorphoses ; enfin tant que l'on n'a point tracé les cadres généraux, dans lesquels viennent se classer les divers composés naturels et la multitude presque innombrable des principes qui résultent de leurs destructions successives. Maintenant, grâce à la longue série de travaux analytiques qui ont été successivement exécutés, la synthèse est devenue possible : c'est à elle qu'il appartient de fixer, en les réalisant, les liens définitifs des phénomènes, et de

prouver l'identité fondamentale des lois de la chimie minérale et de la chimie organique. Pour atteindre cette démonstration, il est nécessaire de former, au moyen des éléments, les composés organiques, ceux-là surtout qui possèdent des fonctions particulières, dissemblables de celles des composés connus en chimie minérale : il faut particulièrement obtenir les carbures d'hydrogène et les alcools.

Tel est précisément le résultat qui a été réalisé dans ces vingt dernières années, à la suite d'une longue suite de travaux, dont l'auteur du présent livre a été l'un des principaux promoteurs. Les questions et les méthodes générales de synthèse ont été réunies par lui pour la première fois en 1860 dans un corps de doctrines.

L'importance de ces doctrines, controversée au début, par les uns comme chimériques, par les autres comme n'ajoutent rien d'essentiel à nos connaissances, a grandi rapidement : elles prennent chaque jour un nouveau développement et elles donnent lieu aux découvertes scientifiques et industrielles les plus brillantes.

Ce sont elles qui font évanouir l'obscurité, si vite oubliée des chimistes d'aujourd'hui, qui avait régné jusqu'à la génération présente sur les conceptions et les expositions générales de la chimie organique. En effet cette obscurité résultait de l'intervention de la vie dans la formation des principes immédiats : on avait prétendu, et à la rigueur, il aurait pu se faire qu'une telle intervention imprimât à ces substances un caractère propre, impossible à imiter par un art fondé sur des conditions purement physiques et mécaniques. Ce doute ne pouvait être levé que par la synthèse; elle seule a démontré, sans réserve possible, que les différences entre les composés organiques et les composés minéraux n'ont rien de radical, et que les deux espèces de substances résultent de l'action des mêmes forces. Seulement ces forces doivent être ménagées bien davantage dans leur application aux matières organiques.

Examinons de plus près la marche qui a été suivie dans la reproduction des substances organiques. Ce problème peut être abordé sous deux points de vue distincts, à savoir : la formation individuelle d'un principe déterminé; ou l'institution des méthodes générales.

Commençons par la question des formations individuelles. Trois procédés ont été employés pour former les principes immédiats naturels :

1° On a obtenu la formation artificielle d'un principe naturel, en décomposant d'autres principes plus compliqués, ou en métamorphosant des principes de complication pareille ;

2° On a réalisé cette formation, en combinant deux principes carbonés plus simples;

3° Enfin on a composé les principes naturels avec les éléments. Cette dernière formation est la plus difficile de toutes ; mais aussi c'est la seule qui constitue une synthèse complète.

Dans la plupart des cas, il est nécessaire de réunir les trois procédés. On forme avec les éléments certains composés, que l'on prend pour points de départ : leur union réciproque donne lieu à de nouvelles synthèses; et leurs décompositions deviennent l'origine d'un certain nombre de formations artificielles. Entrons dans quelques détails sur le développement historique de ces diverses méthodes.

II

Les formations artificielles fondées sur la décomposition de principes plus compliqués, ou sur la métamorphose de principes de complication pareille, sont les plus faciles à réaliser : on en connaît de nombreux exemples. Citons d'abord la métamorphose de l'alcool en vinaigre ou acide acétique; elle est connue de toute antiquité ; mais elle n'a été chimiquement définie, par une relation précise entre l'acide acétique

et l'alcool, que dans le cours du siècle dernier. Un peu plus tard, Scheele reconnut l'identité de l'acide de l'oseille (acide oxalique) avec l'acide que Bergmann avait formé en oxydant le sucre ; combinant cet acide avec la potasse, suivant les proportions convenables, Scheele réussit à former un sel artificiel, identique avec celui qui préexiste dans le végétal lui-même. La reproduction du sucre de raisin ou glucose, par l'effet de la réaction des acides sur l'amidon, remonte également à la fin du siècle dernier (1).

Si ces diverses formations ont été mises hors de doute par les travaux ultérieurs, il n'en est pas de même de toutes celles qui furent annoncées à la même époque. Les connaissances des chimistes de ce temps étaient encore trop vagues, pour permettre de réaliser avec certitude de semblables reproductions. A côté de l'acide oxalique, obtenu réellement par l'art, figurait alors le prétendu acide malique artificiel, préparé par voie d'oxydation ; si ce corps était assimilé à l'acide malique, c'était uniquement en raison de l'absence de caractères suffisamment précis pour définir l'un et l'autre des deux acides (2). A cette époque figurent aussi les prétendues cires artificielles de Fourcroy, produites par l'oxydation des huiles et de l'albumine, les prétendus tannins artificiels, sortes de composés nitrés et sulfuriques, le prétendu camphre artificiel, etc. L'assimilation de ces divers corps avec certains composés naturels reposait sur une connaissance incomplète de ces derniers ; elle atteste combien étaient peu précises encore les idées générales relatives aux caractères définis des principes immédiats.

Cependant, en même temps que les opinions des chimistes

(1) KIRCHOFF, cité p. 78 du présent ouvrage.

(2) Cette prétendue identité, admise par Scheele, puis par Fourcroy et par Vauquelin, a figuré pendant longtemps dans la science. Tout récemment, mais sans plus de fondement, elle était encore affirmée par plusieurs auteurs en ce qui touche certains produits d'oxydation de l'alcool, dont la nature véritable a été fixée par M. Debus, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX. p. 217 ; 1857.

sur la nature des principes immédiats et sur l'action des réactifs devenaient plus précises, on vit augmenter le nombre des formations artificielles de substances organiques par voie de décomposition ou de transformation simple. On obtint d'abord des acides, plus faciles à caractériser que les autres principes. Tels sont : un acide animal, l'acide formique, formé par Dôbereiner en 1821 (1), au moyen de l'oxydation de l'acide tartrique; un acide végétal, l'acide aconitique, préparé artificiellement dans la décomposition de l'acide citrique (2). L'acide maléique, produit d'abord par l'art au moyen de l'acide malique, fut bientôt démontré identique avec deux acides naturels, savoir les acides fumarique (3) et équisétique.

Ces formations, jusque-là peu nombreuses, se sont singulièrement multipliées, après la découverte des alcools et des aldéhydes. Depuis lors, on a commencé à se fonder sur les relations régulières des réactions que ces corps peuvent affecter, pour réaliser la formation de certains principes naturels, par la décomposition ou la métamorphose d'autres principes. On se bornera à citer ici quelques-unes des plus frappantes : telles que la formation de l'essence de *Spirœa ulmaria* (aldéhyde salicylique), dans l'oxydation de la salicine, par Piria (4) ; celle du camphre ordinaire, dans l'oxydation du camphre de Bornéo, par Pelouze (5) ; celle de l'allantoïne, principe immédiat animal, contenu dans l'amnios de la vache et formé artificiellement par MM. Wöhler et Liebig, en oxydant l'acide urique (6); l'acide de l'huile de dauphin et de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX, p. 329; 1822.

(2) L'identité de cet acide artificiel avec l'acide aconitique a été établie par Dahlström et par Berzelius; 1835. — *Voir* Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 136, traduction française; 1849.

(3) Demarçay, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 429; 1834.

(4) L'identité de ces deux principes a été annoncée par M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 326 ; 1838.

(5) *Comptes rendus*, t. XI, p. 365; 1841.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 230.

la valériane, formé par l'oxydation de l'alcool amylique, puis par celle des huiles et des graisses (1) ; les acides butyrique (2) et lactique, obtenus dans la fermentation du sucre ; l'essence de cannelle (aldéhyde cinnamique), produite au moyen de la styrone (3) ; la xanthine, principe de certains calculs urinaires, préparée par l'oxydation de la guanine et de la sarcine (4) ; la résorcine (5) et l'orcine (6), par l'oxydation indirecte de la benzine et du toluène ; l'alizarine (7) par l'oxydation de l'anthracène ; la strychnine par l'oxydation de la brucine (8), etc., etc.

L'examen approfondi de toutes ces formations artificielles révèle un caractère commun ; dans aucune d'elles, il n'y a fixation de carbone et d'hydrogène sur le composé primitif ; on procède toujours, soit en ajoutant de l'oxygène, soit en enlevant de l'hydrogène ou du carbone. Bref, on opère par voie analytique, en se rapprochant sans cesse des composés simples et binaires du carbone et de l'hydrogène. Ainsi, disait M. Liebig, « avec le bois et l'amidon, on fait du sucre ; « avec le sucre, on fait de l'acide oxalique, de l'acide lac- « tique, de l'acide acétique, de l'alcool, de l'acide formique ; « mais il est impossible de reproduire une seule de ces com- « binaisons au moyen des éléments qui la composent (9). » A cet égard, la plupart des reproductions artificielles signalées plus haut s'accordent avec l'état d'avancement où se trouvait la chimie organique, au moment où on les obtenait.

(1) Dumas et Stas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 128 ; 1840. — Redtenbacher, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41 ; 1846.

(2) Pelouze et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 435 ; 1844.

(3) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 61 ; 1854.

(4) Strecker, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 347 ; 1849.

(5) Korner, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 564 ; 1866.

(6) Vogt et Henninger, Même recueil, t. LXXIV, p. 1107, 1872.

(7) Grœbe et Liebermann, *Bull. de la Soc. Chim.*, 2e série, t. XI, p. 516 ; 1869.

(8) Sonnenschein, *Berichte der Ch. Gesells. zu Berlin*, p. 212, 1875.

(9) Liebig, *Lettres sur la Chimie*, traduction française, p. 147 ; 1845.

En général, elles sont conformes à cette échelle régulière de combustions, de décompositions successives, sur laquelle repose la théorie des homologues et la classification correspondante. Mais toute méthode de formation artificielle qui sera ainsi fondée sur les procédés de décomposition ne saurait conduire à des synthèses véritables; tout au plus pourra-t-elle permettre de préparer un grand nombre de composés naturels avec un petit nombre d'entre eux, choisis parmi les plus compliqués. Ce résultat est cependant avantageux, parce qu'il simplifie les données du problème synthétique.

III

Venons maintenant aux synthèses partielles qui reposent sur l'union de deux principes organiques, avec formation d'un composé unique, nécessairement plus compliqué que chacun de ses générateurs. C'est le premier acheminement vers la synthèse totale.

La réalisation de ce genre de synthèse est la conséquence immédiate des études analytiques. Souvent, en effet, l'analyse d'un composé naturel montre la possibilité de le partager en deux principes nouveaux, plus simples que la substance qui leur donne naissance. Dans un grand nombre de cas, le partage est constant, régulier : à la suite de toutes les réactions, on obtient ces deux composés, ou les produits de leur décomposition. On a vu plus haut comment l'étude des corps gras neutres, celle des éthers et celle d'un grand nombre d'autres principes naturels, conduisaient précisément à un semblable résultat analytique. Quand l'étude d'un tel dédoublement est suffisamment approfondie, la synthèse en résulte presque toujours. En effet, pour accomplir la synthèse d'un composé, il suffit de renverser le jeu des forces que l'analyse a mis en évidence. Il n'est point nécessaire d'ailleurs de connaître la nature même de ces forces,

mais simplement de savoir en régler l'action à volonté. Or c'est ce que l'on peut faire, en général, si l'analyse a été suffisamment profonde et complète, si elle a donné une connaissance convenable du corps analysé, et des conditions où s'en opère la décomposition.

Citons quelques exemples de ce genre de synthèse, appliquée à la formation des composés naturels. Telles sont notamment :

La formation des éthers composés, par l'union des acides et des alcools;

La méthode générale pour la production d'un acide analogue à l'acide acétique, au moyen d'un alcool moins carboné; méthode fondée sur l'identité de l'éther cyanhydrique de cet alcool avec le nitrile qui dérive du sel ammoniacal de l'acide que l'on veut obtenir (1);

La synthèse des acides par l'union de l'eau ou des alcoolates alcalins avec l'oxyde de carbone (2); ou bien encore par l'union des carbures naissants avec l'acide carbonique (3).

La synthèse des alcools, par l'union de l'eau et des carbures d'hydrogène (4), c'est-à-dire par l'union des corps dans lesquels ces alcools peuvent être dédoublés;

La synthèse des éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, par la combinaison directe des carbures d'hydrogène avec les hydracides (5);

La synthèse des acétones, au moyen des chlorures acides et des radicaux métalliques, tels que le zinc méthyle (6);

(1) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *Comptes rendus*, t. XXV; 1847.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI p. 477, 1856. — Même Recueil, 4e série, t. XXX, p. 139.

(3) WANKLYN, Même Recueil, 3e série, t. LIII, p. 42; 1858. — KÉKULÉ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 178, 1866.

(4) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 38; 1855; et plus loin dans le présent volume.

(5) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 404; 1855; et plus loin dans le présent volume.

(6) FREUND, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 492; 1861.

Celle de l'essence de rue en particulier (1) ;

La formation de l'acide hippurique (2), principe contenu dans l'urine des herbivores, au moyen de l'acide benzoïque et de la glycollammine (3), c'est-à-dire des corps dans lesquels il peut se dédoubler en fixant les éléments de l'eau ;

La synthèse de la taurine, principe de la bile, au moyen de l'acide sulfurique, du gaz oléfiant et de l'ammoniaque (4);

La synthèse de l'acide lactique, par l'union de l'aldéhyde et de l'acide formique naissant (5) ;

La synthèse de l'acide cinnamique, au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique naissant (6); celle de l'aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle (7), et celle de l'aldéhyde et de l'acide crotoniques (8), qui reposent sur une réaction toute semblable, opérée par des voies analogues ;

La synthèse de l'essence de moutarde, au moyen d'un dérivé de la glycérine et du sulfocyanate de potasse (9) ;

La synthèse de l'acide salicylique, au moyen du phénate de potasse et de l'acide carbonique (10) ;

La synthèse de la coumarine, au moyen de l'acide acétique et de l'aldéhyde salicylique (11) ;

(1) GORUP BESANEZ et GRIMM, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 275 ; 1871.

(2) DESSAIGNES, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 251; 1853.

(3) Improprement appelé *sucre de gélatine*.

(4) STRECKER, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 62; 1854.

(5) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27 ; 1850.

(6) BERTAGNINI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 376; 1857.

(7) CHIOZZA, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222; 1856.

(8) KÉKULÉ, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 324; 1871.

(9) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 495; 1855.

(10) KOLBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 178; 1866.

(11) PERKIN, *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. VI, p. 53; 1866.

La synthèse de la sarcosine, au moyen de la méthylamine et de l'acide chloracétique (1) ;

Enfin, la synthèse des corps gras neutres, au moyen de la glycérine et des acides gras (2).

Cette dernière synthèse, antérieure en date à la plupart des précédentes, constitue l'exemple le plus étendu peut-être qui soit encore connu de semblables reproductions de composés naturels, déduites de l'étude analytique des produits de leur décomposition. C'est une famille entière de principes immédiats naturels, qui se trouve formée par l'art des chimistes.

A l'origine, on avait mis en doute si de telles synthèses, fondées sur l'union de deux principes organiques, donnaient vraiment naissance à un composé plus compliqué, de l'ordre des générateurs (3). On peut se demander, par exemple, si l'éther acétique est plus compliqué, en réalité, que l'alcool et l'acide générateur ; en effet, l'éther acétique, traité par les réactifs, fournit constamment les mêmes produits de décomposition que ses deux générateurs envisagés isolément. Aucun de ces produits ne renferme plus de carbone dans son équivalent que l'alcool ou l'acide acétique. Dès lors, peut-on dire que l'éther acétique soit du même ordre qu'un principe représenté par la même formule, tel que l'acide butyrique ? attendu que ce dernier corps est d'un ordre supérieur à celui de l'acide acétique et fournit, en se décomposant, des substances plus compliquées que les générateurs de l'éther acétique.

Il est certain qu'entre ces deux genres de composés il y a une différence profonde, sous le rapport de la complication véritable : les uns peuvent être, à proprement parler, désignés sous le nom de *composés unitaires ;* tandis que les autres re-

(1) VOLHARD, *Annales de Chimie et de Physique*, t. CXXII, p. 261 ; 1862.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 216 ; 1854.

(3) GERHARDT, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 201, 1844, insiste beaucoup sur ce point de vue.

présentent seulement des *composés secondaires* (1). Cependant on ne saurait attribuer à cette différence un caractère absolu. En effet, une étude prolongée de semblables synthèses a montré qu'entre les composés complexes, dans lesquels on manifeste aisément leurs générateurs par toute espèce de décomposition, et les composés simples, qui se décomposent tout d'une pièce, il existe tous les intermédiaires possibles : tous ces termes intermédiaires peuvent être formés par des méthodes synthétiques du même ordre, au moins dans certains cas. C'est ainsi que l'on forme par des procédés de même nature : 1° les éthers et les corps gras neutres, lesquels manifestent de nouveau leurs générateurs dans toutes leurs décompositions ; 2° les acides cinnamique, lactique, qui tantôt les manifestent, tantôt se décomposent tout d'une pièce ; 3° enfin les acides dérivés des éthers cyanhydriques, corps dont les générateurs ne reparaissent point avec la même facilité, et qui se comportent constamment comme des composés unitaires, au même titre que n'importe quel autre principe organique.

Les synthèses qui viennent d'être énumérées sont, pour la plupart, de date récente ; elles ont été exécutées dans les vingt dernières années. Jusque-là on n'était guère entré dans cette voie : en partie, faute de connaissances analytiques suffisantes ; mais en partie aussi, faute d'une direction convenable donnée aux recherches des chimistes. L'importance du problème synthétique est demeurée obscure pour la plupart des esprits, tant que le terrain n'a point été suffisamment déblayé par les recherches analytiques relatives à l'étude des principes immédiats et aux métamorphoses qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs. Dans beaucoup de cas, d'ailleurs, ces recherches n'auraient pu être entreprises d'une manière assurée, parce qu'elles impliquent certaines idées théoriques dont on ne soupçonnait point tout

(1) Voir mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, professée au Collége de France en 1864, p. 216 ; chez Gauthier-Villars.

d'abord l'existence. C'est ainsi que la synthèse des alcools repose presque toujours sur des phénomènes d'isomérie, longtemps inaperçus, et sans la connaissance desquels tout essai dans cette direction demeure incertain ou infructueux.

Signalons enfin l'intervention d'une méthode nouvelle, qui caractérise les plus récentes des synthèses dont il s'agit, et qui s'est substituée aux actions rapides et énergiques, employées presque toujours jusqu'à ces derniers temps en chimie organique. Depuis quelques années en effet, on a commencé à recourir à un ensemble de procédés nouveaux, fondés sur des actions douces et lentes, mais directes, effectuées avec régularité, grâce au concours même du temps, et qui se bornent à mettre en jeu les affinités réciproques des principes organiques : on se rapproche ainsi à certains égards des conditions dans lesquelles les principes immédiats se forment et se métamorphosent dans les êtres vivants (1).

IV

La synthèse totale des principes organiques, au moyen des éléments qui les constituent, est le couronnement de toutes les synthèses partielles. Toutes viennent aboutir à la synthèse totale, et la présupposent. En effet, la synthèse des principes organiques au moyen de principes plus simples ramène le problème à la formation d'un certain nombre de principes fondamentaux. Ce sont ces principes fondamentaux qu'il s'agit maintenant de former avec les éléments. Leur nombre est limité. On a dit comment les composés azotés résultent en général de l'union de l'ammoniaque avec les principes ternaires oxygénés ; et com-

(1) *Voir* particulièrement les recherches relatives à la synthèse des corps gras neutres, et à la combinaison des principes sucrés avec les acides.

ment, à leur tour, la plupart de ces derniers peuvent être regardés comme dérivés des alcools ou des carbures d'hydrogène. Le problème synthétique se trouve donc concentré dans la synthèse des carbures et des alcools. Tels sont les résultats qu'il s'agit de réaliser par voie expérimentale, pour asseoir les bases de toute la chimie organique.

Avant les travaux dont ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* renferme l'exposition (1860), aucune recherche systématique n'avait été poursuivie dans cette direction. On pouvait citer seulement deux exemples de synthèse totale de principes naturels reproduits avec les éléments : la synthèse de l'urée, par M. Wöhler (1), et celle de l'acide acétique, par M. Kolbe (2). Ces synthèses sont extrêmement intéressantes; mais, en raison même de la nature des corps sur lesquels elles portent, elles sont demeurées isolées et sans fécondité. En effet, l'urée se rattache à la série du cyanogène, série qui relève presque autant de la chimie minérale que de la chimie organique, et qui n'offre aucune relation ni avec les autres séries, ni surtout avec les alcools et les carbures d'hydrogène. L'acide acétique n'était guère plus fécond; car, jusqu'aux expériences et aux méthodes nouvelles qui ont été développées depuis 1860, cet acide est demeuré « un être isolé dans la série des combinaisons organiques (3). » Aussi l'histoire de la science prouve que les deux reproductions précédentes n'ont servi de point de départ à aucune méthode générale, ni même à aucune autre reproduction particulière de principes naturels.

Ce sont les méthodes générales dont il nous reste à parler maintenant. Elles forment l'objet du second livre de cet ouvrage.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 330; 1828.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 153; 1845.
(3) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 113.

LIVRE SECOND

LA CHIMIE ORGANIQUE FONDÉE SUR LA SYNTHÈSE.

CHAPITRE PREMIER

LES HUIT FONCTIONS CHIMIQUES.

La synthèse des composés organiques repose sur la connaissance de leurs propriétés générales, c'est-à-dire de leurs fonctions. Exposons d'abord le tableau de ces fonctions.

Les composés organiques peuvent être classés sous huit fonctions, ou types fondamentaux, qui comprennent tous les composés aujourd'hui connus et tous ceux que nous pouvons espérer obtenir dans l'état présent de la science. Ces huit fonctions, rangées dans l'ordre graduel de leur complication, qui est précisément l'ordre de leur synthèse méthodique, sont :

1° Les *carbures d'hydrogène*, formés de deux éléments : tels sont l'acétylène, le formène, l'éthylène, la benzine, etc.

Puis viennent les corps formés de trois éléments, carbone, hydrogène, oxygène, qui appartiennent à quatre fonctions, savoir :

2° Les *alcools*, composés capables de s'unir directement aux acides pour former des éthers, avec séparation des éléments

de l'eau. Tels sont l'alcool ordinaire, la glycérine, la mannite, etc.

3° Les *aldéhydes*, composés formés aux dépens des alcools par perte d'hydrogène et aptes à les régénérer en sens inverse, par fixation d'hydrogène. Tels sont l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle, le camphre, etc.

4° Les *acides*, composés aptes à s'unir aux bases pour former des *sels* et comparables aux acides minéraux. Tels sont les acides formique, acétique, tartrique, stéarique, etc.

5° Les *éthers*, composés qui résultent de l'association des alcools avec les acides, les aldéhydes, ou les alcools eux-mêmes.

Nous avons épuisé le tableau des corps organiques oxygénés. Les corps azotés appartiennent à deux fonctions principales, qui sont :

6° Les *alcalis*, formés par l'union de l'ammoniaque avec les alcools ou les aldéhydes.

7° Les *amides*, formés par l'union de l'ammoniaque et des acides, avec séparation des éléments de l'eau. Tels sont l'acétamide, l'acide hippurique, l'albumine, etc.

8° Les *radicaux métalliques composés* constituent une dernière fonction : on les forme par la réaction des métaux sur certains éthers.

Ces huit fonctions constituent les vrais types des composés organiques. Ce sont eux qu'il faut considérer dans les réactions, à l'exclusion des types fictifs, tels que l'eau, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, trop souvent mis en jeu dans les raisonnements, et qui donnent à la chimie organique l'apparence d'une scolastique sans réalité. Au contraire, la classification que je propose (1), embrassant pour la première fois toute la science et tous les composés dans un

(1) Cette classification a été signalée pour la première fois dans mon ouvrage de 1860 ; elle forme depuis cette époque la base de mon enseignement. Voir mon *Traité Elémentaire de Chimie organique*, 1872.

même principe, permet de formuler les lois générales de composition, les procédés généraux de formation et de réactions. Elle y parvient avec plus de clarté et de simplicité, à mon avis, qu'aucune division fondée sur des principes différents, tels que l'emploi systématique des séries homologues, ou l'histoire séparée de chaque série organique, présentée comme un ensemble homogène.

Entre ces huit fonctions, il en est deux qui caractérisent plus spécialement la chimie organique : ce sont les carbures d'hydrogène et les alcools. Ces corps une fois obtenus, il est aisé de former les six autres fonctions par des méthodes régulières, dont nous avons déjà signalé les plus importantes dans le premier livre de cet ouvrage. Nous nous bornerons donc à exposer ici la formation des carbures d'hydrogène par les éléments, et celle des alcools par les carbures d'hydrogène : ce sont les vrais fondements de la chimie organique.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES CARBURES D'HYDROGÈNE.

I

Les carbures d'hydrogène doivent être formés les premiers. La simplicité de leur composition, jointe à leurs allures caractéristiques, sans analogues en chimie minérale, les désigne comme le point de départ des recherches synthétiques. Mais ces premiers composés organiques sont les plus difficiles à produire avec les éléments. Nous allons montrer cependant comment on y parvient par les méthodes suivantes :

1° Union directe des éléments;

2° Condensation et combinaison directes des premiers carbures obtenus synthétiquement;

3° Hydrogénation des carbures d'hydrogène;

4° Condensation et combinaison indirectes des carbures d'hydrogène à l'état naissant.

Développons chacune de ces méthodes.

II

UNION DIRECTE DES ÉLÉMENTS

1. Le carbone forme avec l'hydrogène quatre composés fondamentaux (1) :

Ȼ H. Protohydrure de carbone ou acétylène, (2 volumes)

Ȼ H^2. Bihydrure de carbone ou éthylène, (2 volumes.)

Ȼ H^3. Trihydrure de carbone ou hydrure d'éthylène, (2 volumes.)

Ȼ H^4. Quadrihydrure de carbone ou formène, (4 volumes.)

Ces quatre composés peuvent être obtenus par des synthèses directes, non sans un dégagement de chaleur qui croît progressivement avec la proportion d'hydrogène.

2. En effet, le carbone et l'hydrogène libres s'unissent directement sous l'influence de l'arc électrique (2), pour constituer l'acétylène ou protohydrure de carbure, le plus simple de ces composés, celui qui est formé par la combinaison des éléments à atomes égaux :

Ȼ + H = Ȼ H

Carbone. Hydrogène. Acétylène.

Le même carbure se produit aussi lorsqu'on fait agir l'étincelle électrique sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou de sulfure de carbone, ou d'azoture de carbone : ce qui fournit de nouveaux procédés pour réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène.

Réciproquement, l'acétylène apparaît comme le terme extrême de la destruction de tous les composés hydrocarbonés par la chaleur rouge, par l'étincelle électrique ou par

(1) Ȼ = 12^{gr} ou 1 atome de carbure = 2 équivalents, C^2

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 64; 1863.

la combustion incomplète. La simplicité de la formule de l'acétylène rend compte de la généralité des conditions de sa formation.

3. L'acétylène engendre à son tour le bihydrure de carbone ou éthylène, par des synthèses directes ou indirectes. Il s'unit en effet directement à l'hydrogène libre, sous l'influence de la chaleur, pour former l'éthylène. Toute fois cette réaction ne donne qu'un faible rendement, à cause de la polymérisation partielle de l'acétylène ; et aussi à cause de la tendance inverse de l'éthylène à se scinder en acétylène et éthylène. Mais si l'on prévient ces deux actions perturbatrices, en opérant à une température plus basse et avec le concours de l'hydrogène naissant (1), la combinaison de l'hydrogène avec l'acétylène et la formation de l'éthylène deviennent faciles et intégrales :

$$C H + H = C H^2$$

Acetylène (2 vol.) Ethylène (2 vol.)

4. La formation synthétique du trihydrure de carbone (hydrure d'éthylène) est plus facile encore. En effet l'éthylène et l'hydrogène, chauffés ensemble dans une cloche courbe, se combinent directement (2) :

$$C H^2 + H = C H^3$$

Ethylène (2 v.) Hydrure d'Ethylène (2 v.)

La moitié seulement des deux gaz éprouve cette transformation, l'action étant limitée par la tendance à la réaction inverse, c'est-à-dire par la décomposition partielle de l'hydrure d'éthylène en hydrogène et éthylène.

5. L'hydrure d'éthylène enfin peut être changé dans le 4e hydrure, c'est-à-dire en formène, sous l'influence de l'hydrogène. Il suffit, en effet, de chauffer les deux gaz ensemble

(1) *Ann. de Chimie et de Physique, loco citato*, p. 57, — 4e série, t. IX, p. 401 et 439.

(2) Même Recueil, 4e série, t. IX, p. 431 ; 1866.

au rouge vif, pendant quelques instants, pour obtenir une proportion considérable de formène (1).

$$\text{C} H^3 + H = \text{C} H^4$$

Hydrure d'Ethylène (2 v.) Hydrogène (2 v.) Formène (4 vol.)

Cette réaction est la même, en principe, que les deux précédentes ; elle est également accompagnée par un dégagement de chaleur. Mais la condensation des produits diffère, les deux gaz réagissants étant condensés à moitié dans la métamorphose du 1er hydrure (acétylène) en le second (éthylène) ; et dans celle du second hydrure en le 3e (hydrure d'éthylène) ; tandis qu'il n'y a pas condensation dans la formation du 4e hydrure.

Une diversité analogue s'observe dans les réactions successives des oxydes de l'azote : lorsque le bioxyde se change en acide azoteux, puis en gaz hypoazotique. La transformation du 3e hydrure de carbone dans le 4e, en particulier, est une combinaison opérée sans changement de volume; précisément comme la combinaison directe du chlore avec l'hydrogène :

$$H + Cl = H\,Cl;$$

2 vol. 2 vol. 4 vol.

ou la combinaison du cyanogène avec l'hydrogène (naissant) :

$$\text{C}\,Az + H = (\text{C}\,Az)\,H;$$

Cyanogène (2 v.) (2 v.) Acide cyanhydrique (4 vol.)

ou bien encore la combinaison directe de l'acétylène avec l'azote libre, sous l'influence de l'étincelle électrique :

$$\text{C}\,H + Az = \text{C}\,H\,Az.$$

Acétylène (2 vol.) (2 v.) Acide cyanhydrique (4 vol.)

Si j'insiste sur ces relations, c'est pour bien manifester la

(1) Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 148; 1867.

formation synthétique du formène, à partir de l'acétylène, et ses analogies avec les réactions générales de la chimie.

Cependant cette formation, aussi bien que les précédentes, est accompagnée par des phénomènes d'équilibre. En effet l'expérience prouve que le formène pur, dans les mêmes conditions de température, fournit une certaine dose d'hydrure d'éthylène (1).

Ce n'est pas tout : l'hydrure d'éthylène est lui-même en équilibre avec ses composants les plus prochains : l'éthylène et l'hydrogène; et l'éthylène est également en équilibre avec ses composants prochains, l'acétylène et l'hydrogène. Dès lors, on devra observer, et l'on observe en effet à la température rouge, la formation simultanée des quatre carbures d'hydrogène et de l'hydrogène, quel que soit le système gazeux pris pour point de départ. L'expérience, dis-je, confirme cette déduction : elle prouve spécialement que le formène pur, chauffé au rouge vif (2), se décompose en partie, avec production d'hydrogène libre et des trois autres hydrures de carbone : l'hydrure d'éthylène, l'éthylène et l'acétylène.

Les quatre carbures, c'est-à-dire les quatre combinaisons fondamentales du carbone avec l'hydrogène, sont donc liés entre eux par un système de réactions, enchaînées par des relations d'équilibre telles que : l'un quelconque de ces quatre gaz, chauffé au rouge en présence d'une dose convenable d'hydrogène, engendre aussitôt une certaine proportion des trois autres. Les mêmes lois de statique chimique président, comme on va le voir, aux réactions pyrogénées de tous les carbures d'hydrogène. En vertu de ces lois, la synthèse totale de l'acétylène a pour conséquence la synthèse de l'éthylène, de l'hydrure d'éthylène et du formène. Avec ces quatre carbures fondamentaux nous allons former tous les

(1) Même Recueil, 4e série, t. XVI, p. 152; 1869.
(2) *Loco citato.*

autres, par voie de condensations et de combinaisons successives.

III

CONDENSATION ET COMBINAISON DIRECTES DES CARBURES D'HYDROGÈNE LIBRES

1. C'est encore l'acétylène qui fournit les exemples les plus nets de ce genre de synthèses (1). Soumis à l'action prolongée d'une température rouge sombre, il se change en composés liquides, produits par la réunion de plusieurs molécules d'acétylène en une seule. Tels sont :

1° Le *diacétylène*, engendré par la réunion de 2 molécules acétyleniques ;

2° La *benzine* ou triacétylène, qui est le produit le plus abondant, engendrée par la réunion de 3 molécules d'acétylène:

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6;$$

3° Le *styrolène* ou tétracétylène, engendré par la réunion de 4 molécules d'acétylène ; carbure d'autant plus intéressant qu'il est également formé par les végétaux; car on le rencontre dans le styrax;

4° L'*hydrure de naphtaline* ou pentacétylène,

5° L'*hydrure d'anthracène* ou heptacétylène, etc., etc.

Toute la série des polymères de l'acétylène prend ainsi naissance directement.

On engendre également des polymères par la condensation pyrogénée d'une multitude d'autres carbures, tels que le styrolène, le térébenthène, etc. Telle est, par exemple, la synthèse récente du terpilène, carbure qui appartient à la série de l'essence de térébenthine et qui peut être obtenu

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 52 ; 1867.

par la condensation directe d'un carbure amylénique (1).

2. Les carbures ainsi formés par synthèse directe perdent de l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et engendrent directement de nouveaux carbures : telle est la *naphtaline*, qui dérive avec une extrême facilité de son hydrure, ou pentacétylène; tel est aussi l'*anthracène*, formé par une réaction analogue aux dépens de l'acétylène.

3. Réciproquement : l'acétylène et ses polymères, ou du moins certains d'entre eux, se combinent directement à l'hydrogène pour former des hydrures; nous avons déjà signalé la synthèse de l'éthylène, qui est l'exemple le plus simple de cet ordre de réactions.

4. Il y a plus : l'acétylène ou ses polymères se combinent directement, soit entre eux, soit avec d'autres carbures. Tantôt la combinaison est intégrale : c'est ainsi que l'éthylène et l'acétylène s'unissent à volumes égaux pour former le crotonylène (2) ; la naphtaline et l'acétylène s'unissent de même pour former l'acénaphtène (3). Tantôt la réunion des deux carbures s'opère avec perte d'hydrogène; c'est ainsi que deux molécules de benzine engendrent le diphényle (4) ; deux molécules de toluène engendrent l'anthracène (5) ; une molécule de styrolène et une molécule d'acétylène engendrent la naphtaline (6); une molécule de styrolène et une molécule de benzine engendrent encore l'anthracène (7), etc., etc.

5. Tous les carbures qui prennent naissance dans les réactions énumérées jusqu'ici sont en définitive des polymères de l'acétylène, ou leurs dérivés : leur formule, rapportée au même volume gazeux que le formène, renferme donc un nombre pair d'atomes de carbone. Mais la synthèse ne s'ar-

(1) BOUCHARDAT, *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 1446; 1875.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466.

(3) Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 226.

(4) Même Recueil, 4e série, t. IX, p. 454.

(5) Même Recueil, t. XII, p. 129 et 131.

(6) Même Recueil, t. XII, p. 20.

(7) Même Recueil, t. XII, p. 27.

rête pas à cette limite. En effet les carbures polyacétyléniques, décomposés à leur tour par la chaleur, se changent en dérivés forméniques, renfermant un atome de moins de carbone. C'est ainsi que l'hydrure de styrolène ou éthylbenzine, $C^6H^6.C^2H^6$, engendre le toluène ou méthylbenzine, $C^6H^6.CH^4$, avec séparation d'acétylène (1). Le styrolène lui-même, carbure qui peut être obtenu par synthèse directe, étant mis en présence de l'hydrogène au rouge, engendre les mêmes produits que son hydrure, spécialement le toluène. C'est là une réaction générale.

6. Nous pourrions développer davantage le tableau des synthèses pyrogénées, et montrer par exemple comment une partie de l'hydrure de styrolène, ou bien encore une portion du styrolène et de l'hydrogène mis en jeu dans les expériences précédentes se change, par transposition moléculaire, en diméthylbenzine proprement dite ou xylène, carbure isomérique avec l'éthylbenzine (2).

7. Nous pourrions montrer encore (3) comment la condensation directe du formène libre par la chaleur, CH^4, produit non seulement l'éthylène, dérivé deux fois aussi condensé :

$$2\,CH^4 = C^2H^4 + 2\,H^2\,;$$

mais aussi le propylène, dérivé 3 fois aussi condensé,

$$3\,CH^4 = C^3H^6 + 3\,H^2$$

et toute une série de carbures C^nH^{2n}, engendrés ainsi, je le répète, par la condensation directe du formène libre.

8. Les carbures produits par synthèse pyrogénée sont liés en général avec leurs générateurs par des relations d'équilibre, pareilles à celles que nous avons signalées pour les car-

(1) Sur la formation des homologues de la benzine par l'action réciproque des carbures plus simples, BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 175.
(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 181.
(3) Même Recueil, p. 149.

bures d'hydrogène les plus simples (1) : en effet chacun des carbures pyrogénés éprouve vers la température rouge un commencement de décomposition, limitée par la tendance isomère des produits à se recombiner, soit entre eux, soit avec les autres carbures, en présence desquels ils se manifestent. Toutes les fois que l'acétylène prend naissance à une haute température, et l'on sait combien sa production est générale, tous les carbures pyrogénés qui en dérivent apparaissent, et leur ensemble donne lieu à un équilibre mobile, qui dépend des masses relatives mises en présence, ainsi que de la température et de la durée des réactions. On voit par là comment l'acétylène est le générateur commun de tous ces carbures, et comment ils coexistent dans toute réaction opérée à la température rouge.

La formation des carbures pyrogénés, demeurée si longtemps obscure, est ainsi établie par des expériences directes et expliquée à l'aide d'une théorie régulière : cette théorie rend compte de la formation du goudron de houille et des produits analogues, qui prennent naissance lorsque les matières organiques éprouvent l'influence prolongée de la température rouge.

9. Telle est l'étendue de la synthèse pyrogénée. Elle forme en définitive, par un système méthodique de réactions directes et nécessaires, des carbures de toute condensation et de toute constitution, à partir de l'acétylène.

Pour compléter la synthèse de tous les carbures d'hydrogène, il convient maintenant de montrer comment on peut hydrogéner les carbures précédents, de façon à les amener aux limites de saturation qui correspondent à chaque condensation.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 59. — Statique des carbures pyrogénés, t. XII, p. 469.

IV

HYDROGÉNATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE (THÉORIE).

1. *Limites théoriques de saturation.* — Nous commencerons par exposer la théorie générale qui préside à cette hydrogénation, puis nous aborderons les méthodes propres à la réaliser.

Le formène est de tous les carbures le plus riche en hydrogène; nous avons dit plus haut comment il engendre toute une série de carbures qui renferment 2 fois, 3 fois, etc., autant de carbone sous le même volume. Ces carbures condensés sont-ils susceptibles d'hydrogénation et jusqu'à quelle limite? C'est ce qu'il est facile de déduire des propriétés connues du formène. En effet le formène, carbure saturé d'hydrogène, ne s'unit pas par addition simple avec l'hydrogène, ni même avec le chlore, les éléments de l'eau, etc. Mais il se combine avec ces corps, simples ou composés, par voie de substitution : par exemple en perdant 4 volumes d'hydrogène, H^2, et en gagnant à la place 4 volumes de chlore, Cl^2, d'acide chlorhydrique, HCl, d'eau, H^2O, etc. Une 2e molécule de formène, en particulier, peut se substituer à un volume égal d'hydrogène dans la 1re molécule de formène envisagée ; on obtient ainsi l'hydrure d'éthylène,

$$C H^2 (C H^4) \text{ ou } C^2 H^6 \text{ (4 volumes)},$$

composé que nous avons déjà signalé plus haut, mais en le regardant comme le 3e hydrure de carbone,

$$C H^3 \text{ (2 volumes)},$$

rapporté à un volume moitié moindre que le formène. Sans être plus vraies dans un sens absolu, les formules actuelles représentent cependant un autre point de vue et se

prêtent à des déductions plus générales. En effet, il résulte de la génération précédente que l'hydrure d'éthylène est un carbure saturé, au même titre que le formène son générateur. Il ne peut pas davantage s'unir par voie de combinaison intégrale avec l'hydrogène, le chlore, l'acide chlorhydrique, les éléments de l'eau. Mais il peut engendrer toute une série de dérivés, par voie de substitution : l'hydrogène étant remplacé à volumes gazeux égaux par l'eau, l'acide chlorhydrique ou par tout autre corps simple ou composé. Les corps ainsi obtenus seront généralement des corps saturés, comme le formène et l'hydrure d'éthylène, pourvu que leur second générateur le soit également.

On peut encore ôter de l'hydrogène à l'hydrure d'éthylène : ce qui engendre, comme nous l'avons vu, deux autres carbures de même condensation,

l'éthylène $C^2 H^4 = C^2 H^6 - H^2$
et l'acétylène $C^2 H^2 = C^2 H^4 - H^2$.

Ces nouveaux carbures ne sont pas saturés. L'éthylène peut se combiner avec deux volumes d'hydrogène, ou d'un corps simple ou composé quelconque. L'éthylène est dès lors ce que nous appellerons un *carbure incomplet du* 1er *ordre :*

$$C^2 H^4 (-) + H^2 = C^2 H^4 (H^2).$$

L'acétylène est, au même titre, un *carbure incomplet du second ordre :*

$$C^2 H^2 (-) (-),$$

capable de se combiner à l'hydrogène et aux corps simples ou composés, suivant deux rapports de volumes distincts; tantôt à volumes égaux,

$$C^2 H^2 (-) (-) + H^2 = C^2 H^4 (-)$$

tantôt dans le rapport d'un volume d'acétylène pour deux volumes du corps antagoniste,

$$C^2 H^2 (-) (-) + 2 H^2 = C^2 H^6.$$

Les distinctions fondamentales qui viennent d'être établies, entre les carbures et autres composés saturés et les carbures incomplets, s'étendent plus loin encore, et même indéfiniment. En effet, opérons dans l'hydrure d'éthylène les mêmes changements que dans le formène. En y remplaçant l'hydrogène par une 3ᵉ molécule de formène, nous obtiendrons l'hydrure de propylène, $C^3 H^8$, carbure saturé dans lequel le carbone est trois fois aussi condensé que dans le formène:

$$C^2 H^4 (H^2) \text{ engendre ainsi } C^2 H^4 (C H^4) \text{ ou } C^3 H^8.$$

L'hydrure de propylène engendre de même, par une 3ᵉ substitution forménique, l'hydrure de butylène, carbure saturé, 4 fois aussi condensé que le formène

$$C^2 H^6 (H^2) \text{ engendre } C^3 H^6 (C H^4) \text{ ou } C^4 H^8.$$

On obtiendra ainsi en général, par substitutions forméniques successives, toute la série des *carbures* dits *forméniques ou carbures absolument saturés*, $C^n H^{2n \quad 2}$.

De même l'éthylène est le prototype des *carbures éthyléniques*, corps incomplets du 1ᵉʳ ordre, qui dérivent des précédents par perte d'hydrogène : $C^n H^{2n} (-)$.

L'acétylène est le type des *carbures acétyléniques*, corps incomplets du second ordre : $C^n H^{2n-2} (-) (-)$.

Il existe encore des séries moins hydrogénées, c'est-à-dire des carbures incomplets, du 3ᵉ ordre, du 4ᵉ ordre, etc.; corps dont la génération est pareille et la théorie semblable. Toutefois ici interviennent de nouvelles considérations, qu'il importe de présenter, avant d'exposer les méthodes expérimentales d'hydrogénation.

2. *Théorie des saturations relatives.* Tout composé, tout carbure incomplet, traité par l'hydrogène libre en naissant, n'atteint pas toujours du premier coup, ni sans difficulté, la limite extrême de la saturation. Souvent un tel composé se

présente sous plusieurs états isomériques, correspondant à des capacités de saturation différentes : le système moléculaire paraît éprouver dans la formation de ces nouveaux corps une sorte de contraction, accompagnée d'ailleurs par un dégagement progressif de chaleur. Nous touchons ici à l'une des théories les plus importantes de la chimie, celle de la benzine et de la série aromatique.

La benzine, d'après sa formule, $C^6 H^6$, devrait être un carbure incomplet du 4e ordre, capable de fixer jusqu'à 8 équivalents d'hydrogène.

$$C^6 H^6 + 4 H^2 = C^6 H^{14}.$$

Il existe en effet un carbure de cette formule et de cette constitution : le propargyle, récemment découvert. Mais la benzine, au contraire, se comporte dans la plupart de ses réactions comme un carbure complet, c'est-à-dire comme un composé incapable de s'unir par addition aux autres corps, tout en demeurant susceptible d'être modifié surtout par substitution ; bref, comparable d'ordinaire au formène.

Ces analogies avaient déjà frappé les chimistes, lorsque M. Kékulé a cherché à les interpréter par une théorie nouvelle, dite de la série aromatique, en même temps qu'il mettait en lumière les isoméries fondées sur l'ordre relatif des atomes d'hydrogène substitués (1).

Envisageant le carbone comme un élément tétratomique, c'est-à-dire susceptible de s'unir à 4 atomes d'hydrogène ou d'un autre élément (ce qui est la traduction de la formation du formène), il suppose que dans la benzine, chacun des atomes de carbone est saturé à la fois par un atome d'hydrogène et par deux autres atomes de carbone, un de ces atomes le saturant une fois et l'autre deux fois : c'est là ce que M. Kékulé appelle l'échange des atomicités entre les atomes

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 159; 1866.

de carbone. Cette hypothèse singulière étant admise, la benzine se trouve être un corps saturé à la façon du gaz des marais.

Les isoméries de ses dérivés peuvent être traduites aisément par les formules qui découlent de la supposition précédente. En effet la benzine renferme 6 atomes d'hydrogène : supposons ces six atomes distribués sur les sommets d'un hexagone régulier (1) et remplaçons l'un d'eux par un autre groupement simple ou composé, tel qu'un atome de chlore; si les 6 atomes d'hydrogène sont parfaitement équivalents, il ne pourra exister qu'une benzine chlorée. Opérons maintenant une seconde substitution, elle pourra s'effectuer sur l'atome d'hydrogène le plus voisin du premier hydrogène éliminé (substitution *ab*); ou sur un atome séparé de celui-là par un autre atome d'hydrogène conservé (substitution *ac*); ou par deux atomes d'hydrogène conservés (substitution *ad*). On voit aisément qu'il n'y a pas d'autres cas possibles; c'est-à-dire qu'il peut exister (et il existe en effet) trois benzines bichlorées isomériques, 3 benzines bibromées, 3 benzines binitrées, 3 benzines chloronitrées, etc.; les deux substitutions successives pouvant avoir lieu au moyen de deux éléments ou de deux groupements différents. Des considérations analogues s'appliquent aux corps engendrés par trois, quatre, cinq substitutions successives. Enfin, dans le cas où la substitution s'opère non plus au moyen d'un corps simple, mais au moyen d'un corps composé, et spécialement d'un carbure d'hydrogène (formation de la méthylbenzine ou toluène, de la diméthylbenzine, etc.), le composé résultant peut donner lieu, par de nouvelles réactions, à deux sortes de métamères distincts : selon que les réactions s'opèrent aux dépens de la benzine (noyau principal), ou de l'autre carbure d'hydrogène (chaîne latérale).

Sans contester le mérite de ces ingénieuses déductions,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 177; 1866.

qui ont été l'origine d'une multitude de travaux, on doit observer qu'elles ne sont pas liées d'une manière nécessaire à l'hypothèse fondamentale de M. Kékulé, je veux dire à l'échange des atomicités entre les atomes de carbone. Cette hypothèse est donc inutile, et elle offre l'inconvénient d'introduire dans la science je ne sais quelles considérations mystiques, qui n'ont peut-être pas été étrangères à son succès.

Le fait de la constitution spéciale de la benzine, ainsi que la nature et le nombre de ses dérivés isomères, peuvent être expliquées d'une façon beaucoup plus claire, en s'appuyant sur la synthèse de la benzine (1). La benzine, en effet, a été formée synthétiquement par la réunion directe de trois molécules d'acétylène, dont elle est le polymère expérimental. L'une de ces trois molécules s'associe les deux autres, au même titre et de la même manière qu'elle s'associe, dans un autre ordre de réaction, l'hydrogène pour former un carbure saturé, je veux dire l'hydrure d'éthylène :

$$\text{Ȼ}^2\,H^2\,(—)\,(—).$$
$$\text{Ȼ}^2\,H^2\,(H^2)\,H^2).$$
$$\text{Ȼ}^2\,H^2\,(\text{Ȼ}^2\,H^2)\,(\text{Ȼ}^2\,H^2).$$

Cette molécule fondamentale sera saturée dans les deux cas : d'une façon absolue dans l'hydrure d'éthylène; d'une façon relative dans la benzine. Si donc on admet que cette molécule fondamentale se subordonne tout à fait les deux autres dans les réactions, la benzine doit se comporter en général comme un carbure saturé, comparable à l'hydrure d'éthylène. Elle engendrera surtout des dérivés par substitution. Elle en produira trois séries, parce qu'elle est formée par la réunion de trois molécules hydro-carburées distinctes et symétriques. Une 4e molécule adjointe à la benzine jouera un rôle dissymétrique et donnera lieu à des isoméries nou-

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 5 et 64; 1867. — *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. XI, p. 360.

velles, etc., etc. Bref, on retrouve les mêmes conséquences générales que tout à l'heure, mais en partant d'une notion claire, simple et conforme aux idées générales de la chimie. Le *principe* nouveau et précis des *saturations relatives*, ainsi introduit dans la science, ne s'applique pas seulement à la benzine, mais aussi au styrolène, à la naphtaline, à l'anthracène, bref aux divers carbures pyrogénés dont il explique exactement, et mieux que toute autre hypothèse, les réactions fondamentales (1).

V

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'HYDROGÉNATION.

1. L'union de l'hydrogène avec les carbures peut être effectuée directement, c'est-à-dire en chauffant ensemble l'hydrogène et un carbure d'hydrogène libres : tel est le cas de l'éthylène et de divers autres carbures pyrogénés (voir plus haut).

2. Mais la réaction s'opère mieux avec les corps naissants. C'est ainsi que l'éthylène et le propylène peuvent être unis d'abord au brôme, qui s'y combine dès la température ordinaire; puis leurs brômures, chauffés à 275° avec de l'iodure de potassium et de l'eau (2), se changent en hydrures d'éthylène et de propylène. Telle est la première méthode qui ait permis de fixer de l'hydrogène sur un carbure donné. On a aussi employé souvent et avec succès la réaction de l'hydrogène naissant sur les éthers iodhydriques, éthers qui peuvent être formés au moyen des carbures et de l'acide iodhydrique.

3. Mais ces méthodes partielles ont été dépassées par la

(1) *Bull. de la Soc. Chim.*, 2e série, t. XI, p. 360.
(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54; 1857.

méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, méthode que M. Berthelot a fait connaître en 1867-1870 (1).

Par cette méthode, un composé organique quelconque peut être transformé dans un carbure d'hydrogène, renfermant d'ordinaire la même quantité de carbone, et le plus hydrogéné, c'est-à-dire le plus saturé, parmi ceux qui offrent cette composition. Depuis les alcools et les acides gras, jusqu'aux corps aromatiques; depuis les carbures éthyléniques, presque saturés d'hydrogène, jusqu'aux carbures pyrogénés les plus riches en carbone, tels que la benzine, la naphtaline, l'anthracène, le bitumène; depuis les principes hydrogénés, jusqu'à leurs dérivés perchlorurés; depuis les amides et les alcalis éthyliques, jusqu'au cyanogène, et jusqu'aux corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, la méthode se vérifie, sans rencontrer d'exception. Elle s'applique même aux matières noires, telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois, matières que l'on est habitué à regarder comme placées en dehors du domaine des réactions régulières : c'est cette extension illimitée qui justifie le nom de *méthode universelle*.

Les résultats que l'on vient d'annoncer peuvent être réalisés par un seul et même procédé : ce procédé consiste à chauffer le composé organique à 275 degrés, dans un tube scellé, pendant dix à vingt heures, avec un grand excès d'acide iodhydrique. L'acide doit être employé à l'état de solution aqueuse saturée à froid et dont la *densité* soit *double de celle de l'eau*. On peut évaluer à une centaine d'atmosphères la pression développée dans ces circonstances.

Le pouvoir réducteur de l'acide iodhydrique s'explique, parce que cet hydracide, en solution aqueuse, commence à se résoudre en iode et hydrogène, à la température de 275 degrés, et même au-dessous. En présence des principes

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. VII à t. XI. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 392.

organiques, la même décomposition se produit, et la plus grande partie de l'hydrogène qui en résulte se porte sur les principes organiques; tandis qu'une autre partie de ce même hydrogène devient libre.

Non-seulement on forme les carbures saturés, $C^n H^{2n+2}$; mais en faisant varier la proportion de l'acide iodhydrique, sa concentration, ou la température des réactions, on parvient à réaliser toutes les réductions intermédiaires. Par exemple, le térébenthène, $C^{10} H^{16}$, fournit successivement les trois hydrures $C^{10} H^{18}$, $C^{10} H^{20}$ et $C^{10} H^{22}$; la naphtaline, $C^{10} H^{8}$, fournit les hydrures $C^{10} H^{10}$, $C^{10} H^{12}$, $C^{10} H^{14}$ et enfin $C^{10} H^{22}$, etc., etc.

La méthode générale d'hydrogénation réussit également avec les composés simples et avec les composés complexes, c'est-à-dire formés par l'association de deux principes plus simples, principes dont les réactions se manifestent dans certaines métamorphoses.

Dans la réduction des composés simples, on observe des transformations extrêmement nettes : la totalité des corps mis en expérience éprouve le changement désigné par l'équation. Voilà ce qui arrive en particulier avec les carbures formés par la réunion successive de plusieurs molécules de formène, ajoutées une à une.

Quant aux composés complexes, sômis à l'influence réductrice, ils se dédoublent d'ordinaire, en reproduisant les deux carbures qui répondent à leurs générateurs. On tire de là une méthode nouvelle et générale de dédoublement, applicable soit aux composés complexes que l'on savait dédoubler par les moyens connus, tels que les éthers et les amides ordinaires; soit aux alcalis et à certains carbures d'hydrogène.

La théorie des carbures complexes et celle des carbures polymères sont éclairées par là d'une vive lumière : soit que le carbure se dédouble sous l'influence du réactif; soit qu'il donne naissance à un carbure unique, saturé d'hydrogène,

et renfermant le carbone dans un état de condensation identique à celui du carbure primitif. L'étude du styrolène, de l'éthylbenzine, de la naphtaline, de l'anthracène, celle des dérivés polymériques de l'acétylène, de l'éthylène, du propylène, de l'amylène, du térébène, etc., fournissent à cet égard les résultats les plus catégoriques ; bref, il n'est presque aucun problème général de chimie organique qui ne doive attendre de cette méthode, soit des solutions inespérées, soit tout au moins une lumière inattendue.

4. Citons seulement, pour terminer, quelques applications synthétiques de la nouvelle méthode.

Telle est par exemple la transformation d'un carbure saturé dans son homologue supérieur : Soit en effet un carbure, l'hydrure d'éthylène par exemple, C^2H^6 : on le change par l'action du chlore en éther chlorhydrique, $C^2H^4(HCl)$; puis, celui-ci est transformé au moyen du cyanure de potassium en éther cyanhydrique $C^2H^4(CHAz)$, et ce dernier traité par l'acide iodhydrique, a pu être changé entièrement en hydrure de propylène, $C^2H^4(CH^4)$ ou C^3H^8. La même série d'expériences, réitérée sur l'hydrure de propylène, permet de s'élever à l'hydrure de butylène, C^4H^{10}, et successivement à toute la série des carbures saturés.

On peut même franchir deux degrés d'un seul coup : en effet le bromure d'éthylène, $C^2H^4Br^2$ peut être changé en cyanure d'éthylène, $C^2H^2(CHAz)(CHAz)$, et ce dernier en acide succinique, puis en hydrure de butylène, C^4H^{10}.

Les mêmes réactions permettent encore de passer directement de l'acétylène au formène, par voie d'hydrogénation simple. En effet l'acétylène et l'azote, combinés directement par l'étincelle électrique, produisent l'acide cyanhydrique; et ce dernier, traité par l'acide iodhydrique, se change à son tour en formène.

$$2\,(CH) + Az\,Az = 2C\,HAz;\quad CHAz + 3H^2 = CH^4 + Az\,H^3.$$

VI

CONDENSATIONS SIMULTANÉES DES CARBURES NAISSANTS.

1. Nous avons exposé avec détails les méthodes par lesquelles on forme d'abord les premiers carbures avec leurs éléments, et par lesquelles on les combine directement, entre eux ou avec l'hydrogène : l'importance de ces méthodes justifie le développement donné à leur exposition. Mais ce ne sont pas les seules, et leur découverte avait même été précédée par celles de méthodes plus compliquées, quoique non moins décisives dans leur application (1).

Par exemple le carbone du sulfure de carbone et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique se combinent ensemble, lorsqu'on fait agir les deux gaz sur le cuivre chauffé. Ils développent ainsi le formène, par une réaction régulière :

$$CS^2 + 2H^2S - 2S^2 = CH^4.$$

Une partie de ce formène se condense d'ailleurs sous forme d'éthylène, dans l'acte de sa préparation.

3. Soient encore l'oxyde de carbone et l'eau; ils forment par leur combinaison une première matière organique : l'acide formique. Or, en faisant réagir au sein de ce composé le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau, à l'état naissant, ces deux éléments s'unissent et engendrent le formène. Ce gaz prend en effet naissance en grande quantité, dans la distillation sèche du formiate de baryte.

$$4\,CHBaO^2 = CH^4 + 2\,CO^3Ba + CO^2.$$

Mais le formène ainsi engendré éprouve les mêmes condensations que le formène libre soumis à la température rouge

(1) BERTHELOT. *Ann. de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LIII, p. 69; 1858.

(v. p. 225); c'est-à-dire qu'une portion de ce gaz se transforme en éthylène, C^2H^4 :

$$2CH^4 = C^2H^4 + 2H^2;$$

en propylène, C^3H^6, et en carbures encore plus condensés.

Les mêmes condensations simultanées, et plus marquées encore, s'observent dans les conditions de la préparation du formène, c'est-à-dire dans la distillation de l'acétate de soude, composé qui est d'ailleurs un dérivé régulier de l'éthylène. En effet, dans cette distillation, surtout si l'on opère brusquement, une portion notable du formène se condense en éthylène, C^2H^4, propylène, C^3H^6, butylène, C^4H^8, amylène, C^5H^{10}, etc. : en somme plusieurs molécules de formène, condensées avec perte d'hydrogène, fournissent la suite des carbures,

$$n(CH^4 - H^2) = C^nH^{2n}.$$

On voit par là comment la méthode des condensations simultanées et opérées à l'état naissant fournit synthétiquement toute la série des carbures éthyléniques, série à laquelle se rattachent tant de corps en chimie organique.

Ce qui a donné tout d'abord à ces expériences difficiles leur pleine certitude, c'est qu'elles ont été réalisées en partant de matières purement minérales, toujours identiques à elles-mêmes, quelle qu'en soit l'origine : en partant de l'eau et du carbonate de baryte par exemple. On a évité avec le plus grand soin l'intervention de tout produit, même simple, qui eût été tiré originairement des êtres organisés. Enfin on a cherché à donner aux résultats une démonstration complète, en isolant tous les carbures d'hydrogène en nature et à l'état de liberté, puis en leur faisant subir des métamorphoses, dirigées de façon à les engager dans des combinaisons cristallisées (1).

(1) *Ann. de Chimie et Physique*, 3e série, t. LIII, p. 69; 1858.

VII

COMBINAISONS SUCCESSIVES DES CARBURES D'HYDROGÈNE NAISSANTS.

Les carbures d'hydrogène libres peuvent être unis directement, nous l'avons vu, sous l'influence de la chaleur. Mais ce résultat ne peut être obtenu qu'avec certains carbures et spécialement avec les carbures incomplets : les carbures saturés, d'une façon absolue ou même relative, n'ont guères été combinés directement les uns avec les autres. Cependant la synthèse pyrogénée du diphényle, au moyen de la benzine,

$$2\,\text{Ȼ}^6H^6 = \text{Ȼ}^6H^4(\text{Ȼ}^6H^6) + H^2$$

montre la possibilité de cet ordre de synthèses.

On réussit mieux en prenant les deux corps à l'état naissant.

C'est ainsi que M. Wurtz a combiné 2 à 2 les carbures forméniques, en faisant agir le sodium sur le mélange de leurs éthen iodhydriques (1). MM. Fittig et Tollens ont préparé synthétiquement par cette voie le toluène et les autres carbures qui résultent de l'union de la benzine avec les carbures forméniques (2). L'emploi du zincéthyle et des corps chlorés, bromés, iodés a permis depuis de réaliser beaucoup de réactions analogues, généralement moins nettes. On peut encore obtenir les deux carbures naissants et les faire réagir, en opérant l'électrolyse simultanée de deux sels organiques (3); ou bien encore la distillation sèche de ces deux sels mélangés (4), ce qui est un nouveau mode de la synthèse pyrogénée des carbures.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 275; 1855.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 303; 1864.

(3) WURTZ, *loco citato*.

(4) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 86; 1867.

VIII

Nous avons retracé le tableau des méthodes par lesquelles la synthèse des carbures d'hydrogène peut être accomplie. Ces méthodes sont générales et elles permettent de former tous les carbures, à partir des éléments : elles établissent donc le lien définitif entre la chimie organique et la chimie minérale, l'une et l'autre procédant des mêmes principes de mécanique moléculaire.

Insistons davantage sur le caractère des nouvelles méthodes, par opposition avec les anciens procédés.

Jusqu'à ces dernières années les carbures d'hydrogène ont toujours été formés par la destruction des combinaisons organiques. Par le fait de cette destruction, opérée en général sous l'influence de la chaleur, les éléments de la combinaison se partagent en deux portions inégales : une portion de son carbone et de son hydrogène se brûle complétement aux dépens de son oxygène, tandis que l'autre portion de ses éléments se sépare, sous forme de principes plus combustibles que ne l'était la matière primitive. Ces principes sont généralement plus simples, non-seulement par leur composition, mais encore par le nombre d'équivalents de carbone que leur formule renferme. Dès lors, le procédé qui préside à leur formation, tel qu'on l'avait envisagé à l'origine, est purement analytique. Il ne permet pas de franchir le premier pas de la synthèse et de former de toutes pièces les carbures d'hydrogène ; car il présuppose l'existence des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, combinaisons qu'il s'agit précisément de réaliser.

C'est ce qu'il est facile d'établir, en rappelant comment la nature manifeste les carbures d'hydrogène et par quels procédés les chimistes les ont longtemps préparés.

Le gaz des marais ou hydrogène protocarboné, $\text{Ꞓ} H^4$,

comme son nom l'indique, résulte de la décomposition spontanée des débris végétaux accumulés au fond des eaux.

Le grisou des houillères, le gaz inflammable qui sort de terre dans un grand nombre de localités, par exemple au mont Chimère, si célèbre dans l'antiquité; à Bakou, près de la mer Caspienne, où ce gaz est vénéré par les adorateurs du feu; enfin le gaz des salzes, ou volcans de boue, ne sont pas autre chose que de l'hydrogène protocarboné plus ou moins pur. Dans tous ces cas, il paraît se produire spontanément aux dépens des matières organiques.

Pendant longtemps ces sources de gaz des marais ont été les seules connues et les chimistes ont été réduits à recueillir au sein des eaux stagnantes ce gaz, qu'ils ne savaient point former. Mais on est arrivé depuis à reconnaître que le même gaz prend naissance dans la décomposition de la plupart des substances organiques par la chaleur. Ainsi il se rencontre en abondance dans le gaz de l'éclairage, obtenu en distillant la houille, c'est-à-dire une matière complexe d'origine organique. Depuis les expériences de M. Persoz, les chimistes préparent le gaz des marais en distillant les acétates en présence d'un excès d'alcali. On voit que tous ces procédés reposent sur la destruction d'un composé organique préexistant.

Le gaz oléfiant, $C^2 H^4$, se produit dans la distillation sèch d'un grand nombre de matières organiques, et plus particulièrement des matières peu oxygénées, telles que les résines, les corps gras, le caoutchouc, etc. : il fait partie du gaz de l'éclairage. En général, on le prépare avec l'alcool ordinaire, c'est-à-dire avec un produit de la fermentation du sucre.

Quant au propylène, $C^3 H^6$, au butylène, $C^4 H^8$, à l'amylène, $C^5 H^{10}$, et aux carbures analogues, ils se préparaient, soit au moyen des alcools correspondants, soit par la distillation sèche d'un grand nombre de sels organiques, tous plus compliqués que les carbures résultants. Tous ces car-

bures se rattachent à une même série, qui part du gaz oléfiant; tous renferment le carbone et l'hydrogène, unis à équivalents égaux, mais de plus en plus condensés.

La naphtaline, Ɇ^{10} H^8, la benzine, Ɇ^6 H^6, l'anthracène, Ɇ^{14} H^{10}, n'appartiennent pas à cette série; mais, de même que les carbures précédents, jusqu'à ces derniers temps on ne les a extraits ou formés qu'avec des composés organiques, tels que le goudron de houille, les huiles, l'acide benzoïque, etc.

A ces procédés fondés sur l'analyse, on peut opposer maintenant les méthodes synthétiques développées dans le présent Livre. Elles procèdent d'une manière tout à fait contraire, et elles conduisent à réaliser par des méthodes générales et en vertu de lois régulières la synthèse complète des carbures d'hydrogène. Nous allons poursuivre l'application des mêmes idées et des mêmes lois dans la formation des autres fonctions.

IX

FORMATIONS DES AUTRES FONCTIONS CHIMIQUES AU MOYEN DES CARBURES D'HYDROGÈNE.

Toutes les fonctions chimiques peuvent être formées synthétiquement, au moyen des carbures d'hydrogène. Elles peuvent l'être d'une manière directe, c'est-à-dire par la métamorphose immédiate d'un carbure en alcool, aldéhyde, acide, alcali, amide, etc.; elles peuvent l'être aussi d'une manière indirecte : par exemple en formant d'abord un alcool, que l'on change ensuite en aldéhyde, en acide, etc. On se bornera à signaler ici les méthodes de synthèse les plus immédiates, c'est-à-dire celles des alcools, et pour les autres fonctions, les synthèses indépendantes de la formation des alcools.

1° Le changement des carbures en *alcools* s'effectue par

l'introduction des éléments de l'eau, tantôt substitués à l'hydrogène,

$$C\,H^2\,(H^2)\;\ldots\;C\,H^2\,(H^2\,O)$$

Formène. Alcool méthylique.

tantôt ajoutés aux carbures,

$$C^2\,H^4\,(-)\;\ldots\;C^2\,H^4\,(H^2\,O)$$

Ethylène. Alcool ordinaire.

La formation des alcools est trop importante pour être résumée si brièvement; elle fera l'objet du chapitre suivant, ce qui nous dispense d'insister ici.

2° Le changement des carbures en *aldéhydes* peut être effectué par oxydation directe. C'est même là une méthode générale (1).

Ainsi l'éthylène, traité par l'acide chromique pur, se change en aldéhyde :

$$C^2\,H^4 + O = C\,H^4\,O;$$

le camphène se change de même en camphre, dont la synthèse se trouve par là réalisée :

$$C^{10}\,H^{16} + O = C^{10}\,H^{16}\,O.$$

On peut encore remplacer, dans un carbure forménique ou benzénique, l'hydrogène par du chlore, puis ce dernier par de l'oxygène :

$$C^7\,H^6\,(H^2)\;\ldots\ldots\;C^7\,H^6\,(Cl^2)\;\ldots\ldots\;C^7\,H^6\,(O).$$

Toluène. Aldéhyde benzoïque.

La préparation de l'essence d'amandes amères, c'est-à-dire de l'aldéhyde benzoïque, a pu être ainsi effectuée, même industriellement (2).

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 427; 1870. — *Comptes Rendus*, t. LXXIX, p. 1097; 1874; t. LXXX, p. 1425.

(2) Cette méthode a été introduite dans la science peu à peu, et d'une manière pour ainsi dire insensible, par suite des travaux de nombreux auteurs sur l'éther chlorhydrique chloré, le benzylal dichlorhydrique et le toluène.

Les aldéhydes primaires ne sont pas les seuls corps que l'on obtienne ainsi. Les acétones et les quinons résultent aussi de l'oxydation des carbures. Par exemple, avec le propylène, on obtient à la fois les deux corps isomères, aldéhyde et acétone, par suite de l'attaque simultanée de trois groupements carbonés, dont l'association a constitué le propylène générateur (1). Enfin, il résulte des travaux de M. Grœbe (2), que les carbures pyrogénés fournissent pour la plupart un quinon, sorte de phénol aldéhyde ; dans cette formation les éléments de l'eau qui résultent de l'oxydation de l'hydrogène du carbure se substituent au même moment à une autre portion de son hydrogène :

Anthracène $C^7 H^6 (H^2) (H^2)$, Anthraquinon $C^7 H^6 (H^2 O) (O)$.

3° Le changement des carbures d'hydrogène en *acides*, peut être également effectué par oxydation directe. Par exemple, l'acétylène, traité par le permanganate de potasse, dans un milieu alcalin, se change en acide oxalique (3).

$$C^2 H^2 + 2 O^2 = C^2 H^2 O^4.$$

L'acide oxalique se trouve ainsi formé par la synthèse totale de ses trois éléments, successivement assemblés. C'est là d'ailleurs une méthode générale pour la synthèse des *acides bibasiques ;* soit au moyen des carbures acétyléniques ; soit au moyen des carbures éthyléniques, qui forment les mêmes acides avec perte d'hydrogène.

Les carbures acétyléniques, oxydés d'une façon un peu différente, c'est-à-dire par l'acide chromique pur, fournissent synthétiquement les *acides monobasiques :*

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2 H^2} + O + H^2 O = \underset{\text{Ac. acétique.}}{C^2 H^4 O^2}.$$

(1) V. p. 178.
(2) V. p. 180.
(3) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 343 ; 1868.

C'est encore là une méthode générale (1). Elle s'applique également aux carbures éthyléniques :

$$C^5 H^{10} + O^2 = C^5 H^{10} O^2$$

Amylène. — Acide valérique.

et même aux carbures forméniques :

$$C^5 H^{12} + O^3 = C^5 H^{10} O^2 + H^2 O.$$

Le toluène (2) et les autres carbures benzéniques peuvent être ainsi oxydés et changés en acides monobasiques, bibasiques, etc., par des réactions régulières.

Les composés chlorés servent également d'intermédiaires réguliers à ces oxydations, comme l'ont prouvé tout d'abord les travaux de M. Dumas sur la métamorphose du chloroforme en acide formique (3) :

$$C H^4 \ldots\ldots C H Cl^3 \ldots\ldots C H^2 (O^2)$$

Formène. — Ac. formique.

De même, le protochlorure d'acétylène se change en acide acétique; le perchlorure, en acide glycolique; le même carbure perchloruré, en acide oxalique (4).

$C^2 H^2 Cl^2$ devient $C^2 H^2 O (H^2 O)$ ou $C^2 H^4 O^2$
$C^2 H^2 Cl^4$ — $C^2 H^2 O^2 (H^2 O)$ ou $C^2 H^4 O^3$
$C^2 Cl^6$ — $C^2 O^3 (H^2 O)$ ou $C^2 H^2 O^4$

4° et 5°. Le changement direct des carbures d'hydrogène en composés azotés, tels que les *amides* et *alcalis*, ne peut

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 212; 1871. — Même Recueil, 5e série, t. VI, p. 449; 1875.
(2) DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 171; 1841. — Toutefois la réaction n'a été établie d'une manière décisive que depuis une vingtaine d'années; elle est entrée dans la science peu à peu et sans qu'il m'ait été possible d'en rattacher la confirmation à aucun nom déterminé.
(3) *Ann. de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 120; 1834.
(4) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 435; 1870. — 3e série, t. LIV, p. 89; 1858.

être effectué d'une manière générale. Cependant, il semble utile, au point de vue de la mécanique chimique, de signaler quelques circonstances remarquables où l'on réalise cette transformation. Par exemple, l'azote libre s'unit directement avec l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle électrique (1), pour constituer le plus simple des nitriles, c'est-à-dire l'acide cyanhydrique :

$$C^2 H^2 + Az^2 = 2\, C\, H\, Az.$$

Mais, en général, pour obtenir un amide il convient de former d'abord avec un carbure l'acide correspondant ; la réaction de l'ammoniaque sur ce dernier, dans des conditions convenables, engendre l'amide cherché (voir p. 111).

De même il est un alcali, l'aniline, qui peut être obtenu synthétiquement par la réaction directe de l'ammoniaque sur un carbure, la benzine, à la température rouge (2) :

$$C^6H^4\,(H^2) + AzH^3 = C^6H^4\,(AzH^3) + H^2.$$

Mais c'est là une formation peu abondante et exceptionnelle. Pour transformer un carbure en alcali, deux réactions générales (3) sont surtout efficaces, savoir : la formation d'un dérivé chloré jouant le rôle d'éther, que l'on attaque ensuite par l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Formène.}}{C\, H^2\,(H^2)} \;\ldots\; C\, H^2\,(H\, Cl) \;\ldots\; \underset{\text{Méthylammine.}}{C\, H^2\,(Az\, H^3)};$$

ou bien encore la formation d'un dérivé nitré, que l'on réduit à l'état d'alcali, par l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6\, H^4\,(H^2)} \;\ldots\; C^6\, H^4\,(Az\, O^2\, H) \;\ldots\; \underset{\text{Aniline.}}{C^6\, H^4\,(Az\, H^3)}.$$

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 162; 1869.
(2) Même recueil, 4e série, t. XII, p. 91; 1867.
(3) V. p. 119 et suivantes.

6° Enfin les *radicaux métalliques* peuvent être composés, dans certains cas, par la réaction directe des métaux alcalins sur les carbures, surtout sur l'acétylène et ses dérivés (1). Mais en général (voir p. 128), on les prépare en transformant d'abord les carbures en éthers iodhydriques, que les métaux attaquent ensuite aisément, en s'y substituant à l'iode.

(1) Même recueil, 4e série, t. IX, p. 403, 410; 1866, et t. XII, p. 155, 1867.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DES ALCOOLS.

I

Dans l'ordre méthodique de la synthèse, les composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui se présentent à nous en première ligne, sont les alcools. Préparés au moyen des carbures d'hydrogène, ils servent à fabriquer tous les autres principes : éthers, aldéhydes, acides, alcalis ; c'est ainsi que les progrès de la chimie organique ont abouti jusqu'ici à grouper autour des alcools les composés oxygénés. L'importance des alcools est si grande, que l'on a pu assimiler la découverte d'un principe doué de cette fonction à « la découverte d'un métal nouveau (1). » Une telle comparaison suffit pour montrer quel intérêt s'attache à la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire, en définitive, à la synthèse des alcools au moyen des éléments. Les alcools et les carbures étant produits, il en résulte la synthèse totale de plusieurs milliers de composés organiques ; car un nombre

(1) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 114.

immense de dérivés sont liés à chaque alcool par une filiation régulière.

Nous allons rappeler brièvement la définition des alcools et les principes de leur classification ; puis nous exposerons les méthodes générales à l'aide desquelles on peut les former.

II

DÉFINITION ET CLASSIFICATION DES ALCOOLS.

1. Les alcools sont des principes neutres, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement aux acides et de les neutraliser, en formant des éthers : cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau.

Réciproquement, les éthers peuvent fixer de l'eau et reproduire l'alcool et l'acide qui leur ont donné naissance. Ce qui distingue surtout les éthers, c'est que leur formation, par la synthèse directe de l'acide et de l'alcool, est lente et progressive, aussi bien que la régénération inverse de ces deux composants. Il en résulte que les éthers et les alcools en général n'obéissent point *immédiatement* aux lois de double décomposition qui caractérisent les sels. — Les éthers ne sont pas non plus conducteurs du courant électrique, ni susceptibles d'une électrolyse méthodique; caractère qui les distingue encore et plus profondément des composés salins.

2. Les alcools peuvent être partagés en cinq grandes *classes*, savoir :

1° Les *alcools proprement dits*, autrement dits alcools d'oxydation, ou alcools primaires.

2° Les *alcools secondaires* (ou d'hydratation, v. p. 177).

3° Les *alcools tertiaires* (v. p. 177).

4° *Les phénols* (v. p. 179).

5° Les *alcools à fonction mixte*, qui dérivent des alcools pyolatomiques (v. p. 188).

Chacune de ces classes se partage à son tour en *ordres*, suivant son atomicité. On distingue en effet :

Les *alcools monoatomiques*, dans lesquels une seule molécule d'eau peut être remplacée par une molécule d'acide monobasique.

Ainsi l'alcool

$$C^2 H^4 (H^2 O)$$

engendre l'éther acétique,

$$C^2 H^4 (C^2 H^4 O^2).$$

Les *alcools diatomiques*, dans lesquels une et deux molécules d'eau peuvent éprouver un tel remplacement.

Ainsi l'alcool

$$C^2 H^2 (H^2 O) (H^2 O)$$

engendre les éthers

$$C^2 H^2 (H^2 O) (C^2 H^4 O^2) \text{ et } C^2 H^2 (C^2 H^4 O^2) (C^2 H^4 O^2).$$

Plus généralement les alcools diatomiques peuvent éprouver et deux fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique, ou bien encore deux réactions différentes d'un tel alcool.

Les *alcools triatomiques* peuvent en éprouver trois, et spécialement échanger 1, 2, 3 molécules d'eau contre 1, 2, 3 molécules acides. (V. p. 188 les algorithmes généraux de ces réactions.)

Ainsi l'alcool

$$C^3 H^2 (H^2 O) (H^2 O) (H^2 O)$$

engendre les éthers

$$C^3 H^2 (H^2 O) (H^2 O) (C^2 H^4 O^2);$$
$$C^3 H^2 (H^2 O) (C^2 H^4 O^2) (C^2 H^4 O^2).$$
$$C^3 H^2 (C^2 H^4 O^2) (C^2 H^4 O^2) (C^2 H^4 O^2).$$

De même les *alcools tétratomiques*, *hexatomiques*, etc. (p. 191, 192, etc.).

Nous avons développé ailleurs l'histoire de tous ces alcools.

Enfin chaque ordre d'alcool se subdivise à son tour en familles, suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène. Tels sont :

Les alcools *éthyliques* : $C^n H^{2n} (H^2 O)$.

Les alcools *acétyliques* : $C^n H^{2n-2} (H^2 O)$.

Les alcools *camphéniques* ; $C^n H^{2n-4} (H^2 O)$.

Les alcools *benzéniques* : $C^n H^{2n-8} (H^2 O)$.

Les alcools *cinnaméniques* : $C^n H^{2n-10} (H^2 O)$, etc., etc.

III

FORMATION DES ALCOOLS.

SECTION I. — Formation des alcools proprement dits.

1. Examinons les méthodes générales propres à former les alcools des divers classes, ordres et familles, au moyen des carbures d'hydrogène.

Soient d'abord les alcools proprement dits. Deux méthodes distinctes conduisent au résultat : l'une a été appliquée à la synthèse de l'alcool méthylique, l'autre à la synthèse de l'alcool ordinaire.

2. *Méthode de substitution.* En général tout carbure d'hydrogène engendre un alcool par la substitution de l'eau à l'hydrogène, à volumes gazeux égaux :

$$C^n H^{2n} (H^2) \text{ engendre } C^n H^{2n} (H^2 O).$$

L'alcool formé diffère en définitive du carbure par une addition d'oxygène. Soit par exemple le formène, $C H^2 (H^2)$; il engendre ainsi l'alcool méthylique $C H^2 (H^2 O)$, qui est le premier et le plus simple de tous les alcools.

Cette synthèse (1) s'effectue en traitant le formène par le

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 97 ; 1858.

chlore, de façon à y remplacer un volume d'hydrogène par un volume égal d'acide chlorhydrique :

$$ȻH^2(H^2) + Cl^2 = ȻH^2(HCl) + HCl.$$

On obtient ainsi l'éther méthylchlorhydrique. Puis on le décompose par la potasse ; ce qui fournit l'alcool méthylique. La réaction équivaut au remplacement de l'acide chlorhydrique par les éléments de l'eau :

$$ȻH^2(HCl) + KHƟ = ȻH^2(H^2Ɵ) + KCl.$$

On pourrait encore chauffer l'éther chlorhydrique avec l'acétate de potasse, pour former l'éther méthylacétique ; puis décomposer ce dernier par la potasse : procédé qui est d'une application plus facile avec d'autres carbures d'hydrogène.

En résumé, la synthèse de l'alcool méthylique repose sur les trois substitutions que voici :

$$ȻH^2(H^2)\ldots\ ȻH^2(HCl)\ldots\ ȻH^2(H^2Ɵ).$$

C'est là une synthèse totale depuis les éléments ; puisque le formène lui-même a été obtenu avec le carbone et l'hydrogène (v. p. 219 et 237).

Cette méthode est d'une application générale, dans la transformation des carbures d'hydrogène en alcools proprement dits. Elle a été vérifiée sur les principaux (1) termes de la série forménique, $Ȼ^n H^{2n}(H^2)$, et sur beaucoup d'autres carbures.

Son application à la formation des alcools polyatomiques est également illimitée en principe. Cependant en pratique, elle offre jusqu'ici des difficultés, qui n'ont été surmontées que dans un petit nombre de circonstances. La synthèse des glycols par exemple (2) a été réalisée ; mais elle n'a pu être

(1) PELOUZE et CAHOURS, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 505 ; 1863. — SCHORLEMMER, *Proced. of R. Soc.*, t. XVII, p. 372, 566 ; 1869.

(2) WURTZ, cité pages 190, 191.

faite directement avec les carbures forméniques ; elle l'a été, en prenant pour point de départ le carbure éthylénique, $C^n H^{2n}$, en y fixant du brome, $C^n H^{2n} Br^2$, c'est-à-dire en formant $C^n H^{2n-2} (HBr) (HBr)$. On réussit encore à fixer sur le même carbure de l'acide hypochloreux (1). Cela fait, on remplace ce brome (ou l'acide hypochloreux) par les éléments de l'eau ; ce qui engendre un alcool diatomique (2) : $C^n H^{2n-2} (H^2O) (H^2O)$.

Rappelons enfin que la méthode de substitution, combinée avec la méthode d'hydrogénation, permet de *changer un carbure et un alcool dans leurs homologues supérieurs*, et par suite de remonter, degré par degré, toute l'échelle de la synthèse, depuis l'alcool méthylique jusqu'aux termes les plus élevés (3). En effet, le formène étant changé en alcool méthylique, on peut préparer avec ce dernier un éther cyanhydrique, puis traiter cet éther par l'acide iodhydrique, qui le change en hydrure d'éthylène :

$$CH^4 \text{ ou } CH^2 (H^2) \ldots C H^2 (H^2O) \ldots CH^2 (CHAz)$$

d'où : $$C H^2 (C H^4) \text{ ou } C^2 H^6 \text{ et } C^2 H^4 (H^2 O).$$

De même, l'hydrure d'éthylène a été changé par expérience en alcool ordinaire, en éther cyanhydrique, puis en hydrure de propylène :

$$C^2 H^6 \text{ ou } C^2 H^4 (H^2) \ldots C^2 H^4 (H^2 O) \ldots C^2 H^4 (CHAz)$$

d'où : $$C^2 H^4 (C^2 H^4) \text{ ou } C^3 H^8 \text{ et } C^3 H^6 (H^2 O),$$

et ainsi de suite indéfiniment.

3. *Méthode d'addition.*

Au lieu de remplacer l'hydrogène par les éléments de l'eau dans un carbure d'hydrogène, on peut ajouter simplement les éléments de l'eau. Cette réaction n'est praticable

(1) Carius, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 112 ; 1863.

(2) Entre les alcools diatomiques ainsi formés, un seul, le glycol ordinaire, constitue un alcool primaire.

(3) Berthelot, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 480; 1870.

d'ailleurs qu'avec les carbures incomplets, tels que les carbures éthyléniques ou acétyléniques.

Soit, par exemple, la *synthèse de l'alcool ordinaire.* Elle s'exécute en fixant sur l'éthylène les éléments de l'eau :

$$C^2H^4 + H^2O = C^2H^4(H^2O).$$

On y parvient par deux procédés distincts, c'est-à-dire en combinant d'abord l'éthylène soit avec un hydracide (1), soit avec l'acide sulfurique (2).

L'éthylène en effet s'unit directement aux hydracides

$$C^2H^4 + HI = C^2H^4(HI).$$

Il forme ainsi l'éther iodhydrique. Ce dernier, chauffé avec l'acétate de potasse, fournit de l'éther acétique, que la potasse décompose à son tour, avec régénération d'alcool. Le cycle des réactions parcourues est donc le suivant :

$$C^2H^4 \text{ ou } C^2H^4(-) \ldots C^2H^4(HI) \ldots C^2H^4(H^2O.)$$

On peut aussi combiner l'éthylène avec l'acide sulfurique concentré, qui l'absorbe lentement et par le concours d'une agitation extrêmement prolongée, en formant l'acide éthylsulfurique. Puis on décompose le dernier corps, en le faisant bouillir avec une grande quantité d'eau; ce qui régénère l'alcool.

La synthèse de l'alcool ainsi accomplie est une synthèse totale, puisque l'éthylène a été formé lui-même avec les éléments (v. p. 220).

Pour plus de certitude, on a pris soin de former expérimentalement l'alcool avec de l'éthylène préparé soit au moyen du sulfure de carbone, soit au moyen de l'oxyde de carbone (3) : expériences pénibles, mais qui rendent les

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 81; 1857, t. LXI, p. 456; 1861.
(2) Même Recueil, 3e série, t. XLIII, p. 385; 1855.
(3) *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 90; 1858.

démonstrations synthétiques irréfragables. Rappelons seulement que dans l'une des séries de ces expériences, série dont l'exécution a duré plusieurs mois, le carbone tiré du carbonate de baryte, après avoir été changé successivement en oxyde de carbone, en formiate de potasse, en acide formique, en formiate de baryte, en éthylène, en bromure de ce gaz, en éthylène pour la seconde fois, enfin en acide éthylsulfurique et en éthylsulfate de baryte; après avoir passé par dix combinaisons successives et traversé cinq fois l'état gazeux, sans avoir jamais été en contact avec aucune substance organique, ce carbone, dis-je, se trouve définitivement fixé dans un composé organique cristallisé, défini et dont la transformation en alcool ne présente aucune difficulté. Cette série d'expériences démontre donc complétement la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux; car l'eau et l'acide carbonique sont les seuls composés qui aient fourni leurs éléments à l'alcool formé.

Telle est la méthode d'addition. Elle réussit pleinement avec l'éthylène. Quand on l'applique aux carbures plus élevés, elle les change également en éthers iodhydriques et en alcools, comme M. Berthelot l'a découvert (1)

La méthode d'addition fournit également des alcools polyatomiques, probablement secondaires. Par exemple, l'acétylène forme directement un diiodhydrate :

$$Ȼ^2 H^2 + 2HI = Ȼ^2 H^2 (HI) (HI)$$

isomérique avec le glycol diiodhydrique et qui doit fournir une série alcoolique semblable.

4. *Synthèse des alcools par l'hydrogénation des aldéhydes.*

Les méthodes de synthèse qui précèdent sont les seules

(1) M. Wurtz (*Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 129; 1864) a reconnu depuis que ces alcools plus élevés, l'hydrate d'amylène par exemple, n'étaient pas identiques avec les alcools normaux. Ce sont des corps isomères, appartenant à la série des alcools secondaires; précisément comme les glycols dérivés du bromure de propylène et des bromures des carbures plus élevés.

qui procèdent directement des carbures d'hydrogène, par suite de la substitution ou de l'addition des éléments de l'eau. Toutefois les carbures peuvent encore fournir par oxydation directe des aldéhydes et des acides, qui offrent de nouvelles ressources à la synthèse des alcools. Nous allons exposer les méthodes qui en résultent.

Soient d'abord les aldéhydes. Les aldéhydes peuvent être formés au moyen des carbures d'hydrogène, par la substitution directe ou indirecte de l'oxygène à l'hydrogène, à équivalents égaux (un atome d'oxygène pour deux d'hydrogène). Cette substitution a lieu en effet, comme nous l'avons déjà dit, par l'intermède des dérivés chlorés :

$$C^2H^4(H^2) \text{ engendre } C^2H^4(Cl^2), \text{ puis } C^2H^4(O).$$

Hydrure d'éthylène. — Aldéhyde.

On peut encore former les aldéhydes, en ajoutant de l'oxygène par oxydation directe aux carbures incomplets :

$$C^2H^4(-) + O = C^2H^4(O)$$

Ethylène. — Aldéhyde.

$$C^{10}H^{16}(-) + O = C^{10}H^{16}(O).$$

Camphène. — Camphre.

Il s'agit donc maintenant de fixer de l'hydrogène sur les aldéhydes pour les changer en alcools :

$$C^2H^4(O) + H^2 = C^2H^4(H^2O)$$

Aldéhyde. — Alcool.

On y réussit aisément : soit en chauffant les aldéhydes avec une solution alcoolique de potasse (1), ce qui réussit surtout avec les aldéhydes aromatiques; soit en traitant les aldéhydes par l'hydrogène naissant (2).

La synthèse de l'alcool campholique ou camphre de

(1) CANNIZZARO, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 129; 1853.

(2) WURTZ, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série, t. II, p. 438; 1864.

Bornéo (1) au moyen du camphre, qui peut lui-même être dérivé du camphène, présente une application très-intéressante de cette méthode à la synthèse d'un alcool naturel.

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}} \ldots \underset{\text{Camphre ordinaire.}}{C^{10}H^{16}(O)} \ldots \underset{\text{Alcool campholique.}}{C^{10}H^{16}(H^2O)}$$

La synthèse de la mannite au moyen de la lévulose (2), celle de la dulcite (3) au moyen de la galactose, montrent que ces réactions s'étendent également à la synthèse des alcools polyatomiques naturels de l'ordre le plus élevé.

Remplace-t-on enfin les aldéhydes primaires par les acétones, ou aldéhydes secondaires, dans l'hydrogénation, on obtient les alcools secondaires (4).

5. *Synthèse des alcools par l'hydrogénation des acides.*

L'oxydation directe ou indirecte des carbures ne fournit pas seulement les aldéhydes, mais aussi les acides, comme nous allons le rappeler. Par exemple, l'hydrure d'éthylène, $C^2H^4(H^2)$, produit l'acide acétique, $C^2H^4(O^2)$; l'hydrure d'amylène, $C^5H^{10}(H^2)$, engendre de même, et toujours directement, $C^5H^{10}(O^2)$, c'est-à-dire l'acide valérianique.

L'éthylène oxydé produit, successivement et par des synthèses directes, l'aldéhyde et l'acide acétique :

$$C^2H^4(-) \qquad C^2H^4(O) \qquad C^2H^4(O^2).$$

Plus généralement les carbures C^nH^{2n} engendrent par oxydation ménagée les acides $C^nH^{2n}(O^2)$.

Il s'agit maintenant de revenir de ces acides aux alcools, en y remplaçant l'oxygène par un volume égal de vapeur

(1) BERTHELOT, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. LVI, p. 78; 1859. — *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1425.

(2) LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 136; 1862.

(3) BOUCHARDAT, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. XXVII, p. 74; 1872.

(4) FRIEDEL, *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, page 320; 1869.

d'eau. On y parvient en effet, mais péniblement, par l'action de l'hydrogène naissant; c'est-à-dire par l'action du zinc ou de l'amalgame de sodium, réagissant tantôt sur les chlorures ou cyanures acides (1); tantôt sur les acides anhydres eux-mêmes (2).

Un procédé plus régulier en apparence quoique bien plus long dans l'application, repose sur la transformation des acides en sels ammoniacaux, puis en nitriles; ceux-ci, à leur tour, sont chargés d'hydrogène et changés en alcalis (3). Puis les alcalis, traités par l'acide nitreux, fournissent des alcools (4), engendrés en définitive par la réduction des acides :

$$\text{C}^4 \text{H}^8 (\text{O}^2) \text{ devient } \text{C}^4 \text{H}^9 \text{Az}, \text{ puis } \text{C}^4 \text{H}^8 (\text{Az H}^3),$$
$$\text{puis } \text{C}^4 \text{H}^8 (\text{Az H O}^2) \text{ et enfin } \text{C}^4 \text{H}^8 (\text{H}^2 \text{O}).$$

Cette pénible coordination d'une série de réactions connues séparément, mais qui n'avaient point été réalisées d'ensemble, n'a cependant point fourni la solution rigoureuse du problème général. On obtient bien ainsi, par exemple, un alcool butylique avec l'acide butyrique; mais c'est l'alcool isobutylique, et non l'alcool normal; le groupement moléculaire ayant changé, par quelque circonstance demeurée obscure, dans la série des métamorphoses.

Au contraire le but a été atteint expérimentalement dans toute sa plénitude par MM. Lieben et Rossi, à l'aide d'une autre série de réactions. En effet les acides gras, ou pour mieux dire leurs sels calcaires, peuvent être réduits et changés en aldéhydes, lorsqu'on les distille avec du formiate de chaux (5); or les aldéhydes, traités à leur tour par

(1) Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 344; 1856.

(2) Linnemann, *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 249; 1868; t. CLXI, p. 15 et 175; 1872.

(3) Réaction de Mendius, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 128; 1862.

(4) Linnemann, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 38 1868; t. CLXII, p. 1; 1872.

(5) Piria, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. XLVIII, p. 113. — Limpricht, p. 117; 1856.

l'hydrogène naissant, se changent en alcools, et cette fois en alcools normaux :

$$C^4H^8(O^2) \text{ donne ainsi } C^4H^8(O), \text{ puis } C^4H^8(H^2O).$$

Avec ce nouvel alcool, on forme un éther cyanhydrique, puis l'acide homologue supérieur, $C^5H^{10}(O^2)$. Ce dernier est à son tour changé en l'alcool correspondant, lequel est encore un alcool normal, et ainsi indéfiniment. MM. Lieben et Rossi ont eu la patience et l'adresse de poursuivre cette série méthodique de synthèses, depuis l'acide formique et l'alcool méthylique jusqu'à l'acide valérique et l'alcool amylique normal (1).

C'est ainsi que les problèmes généraux de synthèse, une fois nettement définis, ont pris place dans la science. Les chemins pour les résoudre sont devenus manifestes, et ces problèmes sont chaque jour abordés par le concours rationnel des méthodes les plus variées et les plus ingénieuses. Entre tous ces problèmes, celui de la formation progressive des alcools et des carbures dont ils dérivent, à partir des termes les plus simples, est l'un des plus essentiels : il a reçu jusqu'ici deux solutions générales et vérifiées, que nous allons rappeler :

1° L'une des solutions consiste à former un alcool, par la substitution chlorée d'un carbure; à le transformer d'abord en éther cyanhydrique; puis à changer ce dernier dans le carbure homologue supérieur par l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique. (V. p. 253.)

2° L'autre solution, qui vient d'être développée, consiste à former un alcool par la réduction d'un acide, à le changer d'abord en éther cyanhydrique ; puis à transformer celui-ci dans l'acide homologue supérieur par l'action d'un alcali.

Jusqu'ici nous nous sommes attaqués principalement à la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 107, 137; 1871; t. CLIX, p. 79, etc.

formation des alcools proprement dits. Il s'agit maintenant des autres classes d'alcools.

Section II. — Formation des alcools secondaires et tertiaires.

Nous avons donné ailleurs la théorie de ces alcools (p. 177); bornons-nous à parler ici de leur formation.

Deux procédés ont déjà été signalés pour former les alcools secondaires, savoir la combinaison des hydracides avec les carbures éthylèniques, à partir du propylène, et l'hydrogénation des acétones. Ce dernier procédé est en relation directe avec la théorie des alcools secondaires.

La formation des alcools tertiaires résulte aussi de leur théorie, car elle consiste à réunir autour d'un seul et même noyau forménique, trois autres molécules hydrocarbonées. Soit l'acide acétique, résultant déjà de l'assemblage de deux molécules de ce genre : on fait agir sur son chlorure acide le zinc méthyle, qui le change (suivant les proportions relatives), soit en acétone, soit en triméthylcarbinol ou alcool butylique tertiaire (1). En remplaçant le chlorure acétique par un autre chlorure acide, le zinc méthyle par un autre radical zincique analogue, on engendre toute la classe des alcools tertiaires.

Section III. — Formation des phénols.

1. La formation des phénols s'effectue en principe au moyen des carbures benzéniques, suivant la même loi que la formation des alcools au moyen des carbures forméniques.

$$\text{Ɵ}^6 H^4 (H^2) \ldots . \text{Ɵ}^6 H^4 (H^2\Theta)$$

Benzine. Phénol.

On peut même, en faisant agir la benzine et la vapeur d'eau à une haute température et en présence d'un alcali

(1) Boutlerow, *Bull. de la Soc. Chim.*, 2e série, t. II, p. 107; 1864; et t. VIII, 1867, etc.

fixe, obtenir directement du phénol (1); mais la proportion en est très-faible.

2. Pour parvenir au but d'une manière fructueuse, il faut recourir à des voies différentes de celles qui ont réussi avec le formène. La benzine, en effet, traitée par le chlore forme un produit substitué, qui n'est pas un éther; c'est-à-dire dans lequel on ne peut pas éliminer le chlore sous forme d'acide chlorhydrique ou sous une forme équivalente, en remplaçant ce dernier par les éléments de l'eau. Il faut recourir à d'autres artifices. Dès 1849, M. Hunt (2) signalait les réactions suivantes : la benzine est changée d'abord en nitrobenzine, celle-ci en aniline, laquelle traitée par l'acide nitreux, fournit du phénol :

$$C^6H^4\,(H^2)..\;C^6H^4\,(AzO^2H)..\;C^6H^4\,(AzH^3)..\;C^6H^4\,(H^2O).$$

Mais cette suite de réactions est plus théorique qu'expérimentale, le phénol ne se produisant guère que sous la forme de dérivés nitrés. Cependant, c'est par une suite de réactions analogues que la résorcine, phénol diatomique, a pu être obtenue synthétiquement (3).

3. Une solution plus nette du problème a été donnée en 1867 par MM. Wurtz, Kékulé et Dusart (4), qui sont arrivés, chacun de son côté, mais simultanément, aux mêmes résultats. Elle consiste à unir la benzine avec l'acide sulfurique anhydre, ce qui forme l'acide benzino-sulfurique; et à décomposer ce dernier par la potasse fondante, ce qui produit du sulfite de potasse et du phénol :

$$C^6H^4\,(H^2)\ldots\;C^6H^4\,(H^2.\,SO^3)\ldots\;C^6H^4\,(H^2O).$$

La méthode est générale, c'est-à-dire qu'elle s'applique à

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 91; 1867.
(2) *Jahresb. von Liebig, für* 1849, p. 391.
(3) KORNER, *Comptes Rendus*, t. LXIII, p. 564; 1866.
(4) *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 749, 752, 795; 1867.

tous les carbures polyacétyléniques, les seuls qui aient la propriété de former des phénols. L'acétylène lui même, changé d'abord en acide acétylèno-sulfurique, fournit ensuite du phénol ordinaire, par condensation moléculaire immédiate (1). La constitution, encore inexpliquée, des phénols paraît donc dépendre de la génération acétylénique des carbures qui leur donnent naissance.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, la méthode, je le répète, réussit avec les carbures benzéniques et leurs homologues, avec les carbures naphtaléniques, anthracéniques, etc., bref avec tous les carbures qui dérivent de l'acétylène polymérisé. — Elle permet de former non-seulement les phénols monoatomiques, mais aussi les phénols polyatomiques. Citons, entre autres synthèses accomplies par cette méthode, celle de l'orcine, matière colorante des lichens tinctoriaux, obtenue par MM. Vogt et Henninger, au moyen du toluène (2).

Citons encore la synthèse de l'alizarine, matière colorante de la garance, par MM. Græbe et Liebermann, l'une des plus brillantes découvertes de notre temps. Elle repose sur les réactions suivantes : l'anthracène $C^{14}H^{10}$, étant oxydé, se change en anthraquinon, sorte d'aldéhyde à fonction complexe; puis l'anthraquinon bibromé, traité par la potasse, fournit un phénol diatomique, qui n'est autre que l'alizarine, $C^{14}H^{8}O^{4}$.

$$C^{14}H^{10} \ldots \; C^{14}H^{8}O^{2} \ldots \; C^{14}H^{4}\,(H\,Br)\,(H\,Br)\,O^{2} \ldots$$

Anthracène. Anthraquinon. A. bibromé.

$$C^{14}H^{4}\,(H^{2}O)\,(H^{2}O)\,(O^{2}).$$

Alizarine.

On arrive au même résultat en formant le dérivé disulfurique de l'anthraquinon, $C^{14}H^{4}\,(H^{2}S^{2}O^{6})$, et le décomposant par la potasse fondante.

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 429; 1870.

(2) *Comptes Rendus*, t. LXXIV, p. 1107. 1872.

L'alizarine à son tour, oxydée par des agents convenables (1) a fourni synthétiquement la purpurine, autre matière colorante de la garance.

Pour achever de montrer toute l'importance des phénols, dans la formation artificielle des matières colorantes, rappelons que la rosaniline et les composants tinctoriaux qui en dérivent sont formés par l'oxydation de plusieurs molécules d'aniline et de toluidine, réunies en une seule. Cette oxydation donne naissance à un corps oxygéné, produit condensé dérivé des phénols, et qui sert de lien aux molécules ammoniacales assemblées dans la rosaniline.

Un autre groupe de matières colorantes, exemptes d'azote, prend aussi naissance, lorsqu'on fait agir les acides organiques sur les phénols, dans des conditions de condensation moléculaire (2). Toutes ces formations paraissent résulter du caractère incomplet des phénols et de leur constitution acétylénique : mais la théorie n'en est pas assez avancée pour qu'il convienne d'entrer ici dans plus de développements.

IV

Nous avons exposé les méthodes par lesquelles on effectue la synthèse des alcools. Marquons encore le point de départ de la science et son point d'arrivée, afin de mettre dans tout son jour l'importance des procédés synthétiques.

Jusqu'à ces vingt dernières années, les alcools avaient été produits par des voies très-diverses, au moyen de composés plus compliqués qu'ils ne l'étaient eux-mêmes, et sans être rattachés à ces composés par quelque relation générale et régulière.

Ainsi l'alcool méthylique ou esprit de bois, CH^4O, avait

(1) DE LALANDE, *Comptes Rendus*, t. LXXIX, p. 669, 1874.

(2) *Phtaléines*, de M. BAEYER, *Journal de Pharmacie*, 4e série, t. XVI, p. 11; 1872, et passim.

été rencontré parmi les nombreux produits de la distillation du bois, qui est un agrégat de substances végétales organisées.

L'alcool ordinaire, C^2H^6O, est un produit normal et régulier de la fermentation du sucre : sa seule origine était donc tirée d'un principe immédiat extrait du règne végétal.

Les alcools amylique, butylique, propylique, étaient les produits accessoires, sinon accidentels, de la fermentation.

L'alcool caprylique se formait dans la distillation de l'huile de ricin en présence des alcalis.

L'alcool éthalique avait été obtenu au moyen du blanc de baleine, etc., etc.

A ces procédés si variés et tous analytiques, nous avons substitué aujourd'hui un ensemble de méthodes directes et régulières, qui permettent de former tous les alcools au moyen des carbures d'hydrogène. Nous avons donc atteint le but que nous nous étions proposé : car nous avons appris à former avec les éléments les carbures d'hydrogène et les alcools. Or, c'est au moyen des alcools que l'on forme en général les autres fonctions oxygénées, azotées ou métalliques.

Mais dresser le tableau de ces nouvelles formations, ce serait écrire un traité complet de chimie organique et sortir du cadre du présent ouvrage : il suffira de renvoyer le lecteur à l'histoire de la science retracée dans notre premier livre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

I

Arrivés au terme de notre exposition, jetons un coup d'œil en arrière : pour mieux juger des progrès accomplis par la synthèse en chimie organique et des espérances de l'avenir, passons en revue les résultats acquis.

Le point de départ de la formation des matières organiques est aujourd'hui le même que celui de la formation des matières minérales. En effet, nous sommes partis des éléments, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Avec ces éléments, et par le seul jeu des forces minérales, nous avons formé les composés binaires fondamentaux, et principalement les carbures d'hydrogène. Ils constituent, à proprement parler, la clef de voûte de l'édifice scientifique; car ce sont eux qui assemblent toutes les parties de la chimie organique et les relient dans un même plan général. Après avoir formé les carbures d'hydrogène, nous avons construit, toujours en nous fondant sur des expériences réalisées, sur des méthodes, sur des lois générales, une nouvelle classe de combinaisons, les alcools, substances ternaires, sans analogues en chimie minérale, et cependant formées ici par le seul jeu des affinités.

La synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools donnent à la chimie organique ses bases définitives ; elles permettent de l'exposer tout entière, sans s'écarter des idées sur lesquelles repose la chimie minérale, sans rien ôter à la science de sa rigueur abstraite, et cependant sans sortir du domaine de l'expérience. En effet, les alcools deviennent à leur tour le point de départ d'une multitude de formations nouvelles.

Il suffit de combiner les alcools avec les acides pour obtenir les éthers, c'est-à-dire une nouvelle classe de composés artificiels, formés suivant une loi commune, et qui comprennent parmi eux un grand nombre de principes naturels. Tels sont, par exemple, les principes odorants de la plupart des fruits, l'essence aromatique du gaultheria, les essences irritantes de l'ail et de la moutarde, divers principes contenus dans les baumes, les matières cireuses désignées sous le nom de blanc de baleine et de cire de Chine, enfin la cire d'abeilles elle-même.

Ces mêmes alcools, unis à l'ammoniaque, donnent naissance à des alcalis artificiels ; la formation régulière et les lois de composition de ces alcalis sont aujourd'hui connues ; elles permettent de regarder comme probable et prochaine la reproduction artificielle des alcalis végétaux, tels que la morphine, la quinine, la strychnine, la nicotine et tant d'autres principes actifs contenus dans les végétaux. Enfin la formation des matières colorantes dérivées du goudron de houille est une conséquence de la formation des alcalis artificiels.

A côté des combinaisons précédentes, formées par l'union des alcools avec d'autres principes, s'étend le domaine des substances que les alcools engendrent lorsqu'ils éprouvent des altérations plus profondes, et particulièrement lorsqu'ils subissent l'action de l'oxygène. En oxydant les alcools avec ménagement, on donne naissance aux aldéhydes, c'est-à-dire à un nouveau groupe de composés, très-curieux par

leurs propriétés et par leurs aptitudes caractéristiques, et qui comprennent la plupart des essences oxygénées naturelles. Les principes odorants de la menthe et des amandes amères, le camphre ordinaire, la coumarine, les essences de reine des prés, de cannelle, de cumin, de girofle et d'anis, appartiennent à cette catégorie générale. Pour effectuer leur synthèse totale au moyen des éléments, il suffit de réaliser celle des alcools qui concourent à former ces aldéhydes. La synthèse de l'alizarine se rattache au fond aux mêmes notions.

Une oxydation plus profonde des alcools engendre une autre classe de composés, non moins générale et non moins importante que celle des aldéhydes ; on veut parler des acides organiques. Une multitude d'acides naturels ont déjà été formés au moyen des alcools : tels sont notamment l'acide des fourmis, l'acide du vinaigre, l'acide du beurre, l'acide de la valériane, plusieurs des acides gras proprement dits, l'acide du benjoin, l'acide du lait aigri, lequel se rencontre aussi dans les tissus animaux ; les acides de l'oseille, du succin, etc. Il n'est pas jusqu'aux acides naturels les plus oxygénés, tels que les acides malique, tartrique, si répandus dans les organes des plantes, qui n'aient été produits synthétiquement au moyen des alcools.

Les acides, étant obtenus, deviennent l'origine de formations nouvelles. Sans rappeler les éthers qu'ils engendrent en s'unissant avec les alcools, il suffira de citer les amides, c'est-à-dire les composés qui résultent de la combinaison de ces mêmes acides avec l'ammoniaque. A l'étude des amides se rattache sans doute la formation de tous les principes azotés naturels qui ne dérivent pas des alcools. Entre ceux de ces principes dont la synthèse est aujourd'hui réalisée, il suffira de nommer l'urée, l'un des corps les plus importants parmi les excrétions des animaux supérieurs ; la taurine, matière contenue dans la bile ; le sucre de gélatine et la leucine, substances alcalines fort répandues dans les tissus

animaux ; l'acide hippurique, principe contenu dans l'urine des herbivores, etc., etc.

Les groupes généraux de composés organiques qui viennent d'être signalés comprennent les matières volatiles et les corps que l'on peut former avec celles-ci. C'est un vaste domaine dans lequel la synthèse se meut aujourd'hui librement, en vertu de lois générales et de méthodes régulières dont chaque jour augmente la portée. Déjà on a reproduit par l'art une multitude de principes naturels compris dans les catégories qui précèdent, et l'on peut, sans s'aventurer, regarder comme probable et prochaine la synthèse de tous ceux qui s'y rattachent. Cet ensemble constitue le premier étage de la chimie organique. Il comprend les composés naturels les plus simples et les mieux étudiés. Mais les principes fixes, tels que la fibrine et le ligneux, qui constituent les tissus des végétaux et des animaux, tels que les matières sucrées et albumineuses dissoutes au sein des liquides qui baignent ces tissus, demeurent en dehors des groupes généraux que l'on vient d'énumérer ; la synthèse totale de ces matières, qui forme pour ainsi dire le second étage de l'édifice, est à peine ébauchée. Cependant dès aujourd'hui il est permis d'espérer, sans témérité, qu'elle pourra être atteinte à son tour, en se fondant sur les mêmes méthodes générales. En effet, la synthèse des corps gras neutres, accomplie au moyen de la glycérine et des acides gras, c'est-à-dire la synthèse de l'une des trois grandes classes de principes naturels dont il s'agit (1), est un premier gage des résultats futurs et justifie déjà les espérances que nous pouvons concevoir. Si nous sommes encore loin du but, nous devons espérer que de nouvelles recherches fondées sur ces premiers travaux viendront bientôt développer et préciser les faits inconnus, rectifier les généralités actuelles dans ce qu'elles ont de vague ou d'incomplet, et fournir à la science des conceptions plus parfaites et plus pénétrantes.

(1) Principes hydrocarbonés, principes azotés, principes gras.

On le voit, la synthèse présente un champ immense et tout nouveau, qui vient d'être ouvert et qu'il s'agit maintenant de parcourir. Au terme de cette nouvelle carrière se trouve la reproduction des principes sucrés et celle des principes albumineux. C'est le but suprême de la chimie organique, le plus éloigné, mais aussi l'un des plus importants, en raison du rôle essentiel que ces principes jouent dans l'économie. En l'atteignant, la science pourra réaliser dans toute son étendue le problème synthétique, c'est-à-dire reproduire avec les éléments et par le seul jeu des forces moléculaires l'ensemble des composés définis naturels et des métamorphoses chimiques que la matière éprouve au sein des êtres vivants.

II

Ainsi tombe définitivement la barrière établie pendant tant d'années entre la chimie organique et la chimie minérale. Jusqu'ici tous les efforts tentés pour recomposer d'une manière générale les matières organiques à l'aide des éléments mis en évidence par l'analyse, et pour reproduire par l'art la variété infinie de leurs états et de leurs métamorphoses naturelles, étaient demeurés infructueux. Pour bien comprendre toute la difficulté d'un semblable problème, il suffit de rappeler que les composés organiques se rencontrent exclusivement au sein des êtres vivants, qu'ils résultent de l'association d'éléments peu nombreux, suivant des proportions fixes pour chacun de ces composés, et cependant variées presque à l'infini, quant à la multitude et aux propriétés de ces mêmes composés. Ces derniers constituent des groupements mobiles, instables, qui se forment et subsistent seulement dans des conditions délicates et compliquées, conditions qui n'avaient point été réalisées jusqu'ici, si ce n'est dans le sein des êtres organisés. L'ensemble de

ces circonstances, et surtout l'impuissance de la chimie à reproduire l'association du carbone avec l'hydrogène et les composés si divers auxquels cette association donne naissance, tout avait concouru à faire regarder, par la plupart des esprits, la barrière entre la chimie minérale et la chimie organique comme infranchissable. Pour expliquer notre impuissance, on tirait une raison spécieuse de l'intervention de la force vitale, seule apte jusque-là à composer les substances organiques. C'était, disait-on, une force particulière qui résidait dans la nature vivante et qui triomphait des forces moléculaires propres aux éléments da la matière inorganique. Et l'on ajoutait : « C'est cette force mystérieuse « qui détermine exclusivement les phénomènes chimiques « observés dans les êtres vivants ; elle agit en vertu de lois « essentiellement distinctes de celles qui règlent les mouve- « ments de la matière purement mobile et quiescible. Elle « imprime à celle-ci des états d'équilibre particuliers, et « qu'elle seule peut maintenir, car ils sont incompatibles « avec le jeu régulier des affinités minérales. » Telle était l'explication au moyen de laquelle on justifiait l'imperfection de la chimie organique et on la déclarait pour ainsi dire sans remède.

Mais, dans l'étude des sciences, et surtout de celles qui touchent aux origines, il faut se garder également des affirmations téméraires et des déclarations prématurées d'impuissance ; il ne faut point restreindre à priori la portée des connaissances futures dans le cercle étroit des connaissances actuelles, ni surtout poser des bornes absolues qui n'expriment autre chose que notre ignorance présente. Combien de fois ces bornes ont été renversées, ces limites dépassées !

En proclamant ainsi notre impuissance absolue dans la production des matières organiques, deux choses avaient été confondues : la formation des substances chimiques, dont l'assemblage constitue les êtres organisés, et la formation

des organes eux-mêmes. Ce dernier problème n'est point du domaine de la chimie. Jamais le chimiste ne prétendra former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, un organe. Ce sont là des questions qui relèvent de la physiologie ; c'est à elle qu'il appartient d'en discuter les termes, de dévoiler les lois du développement des organes, ou, pour mieux dire, les lois du développement des êtres vivants tout entiers, sans lesquels aucun organe isolé n'aurait ni sa raison d'être, ni le milieu nécessaire à sa formation.

Mais ce que la chimie ne peut faire dans l'ordre de l'organisation, elle peut l'entreprendre dans la fabrication des substances renfermées dans les êtres vivants. Si la structure même des végétaux et des animaux échappe à ses applications, au contraire elle a le droit de prétendre à former les principes immédiats, c'est-à-dire les matériaux chimiques qui constituent les organes, indépendamment de la structure spéciale en fibres et en cellules que ces matériaux affectent dans les animaux et dans les végétaux. Cette formation même et l'explication des métamorphoses pondérales que la matière éprouve dans les êtres vivants constituent un champ assez vaste, assez beau : la synthèse chimique doit le revendiquer tout entier.

C'est ce nouveau point de vue général qui est développé dans le présent ouvrage : il est consacré à l'étude des méthodes par lesquelles on peut réaliser la formation des principes immédiats, sans le concours de forces particulières à la nature vivante. Nous avons prouvé que les affinités chimiques, la chaleur, la lumière, l'électricité suffisent pour déterminer les éléments à s'assembler en composés organiques. Or nous disposons de ces forces à notre gré, suivant des lois régulières et connues ; entre nos mains, elles donnent lieu à des combinaisons infinies par leur nombre et par leur variété. Voilà comment nous reproduisons dès à présent une multitude de principes naturels, et comment nous avons l'espoir légitime de reproduire également tous

les autres. Par le fait de cette formation et par l'imitation des mécanismes qui y président dans les végétaux et dans les animaux, on peut établir, contrairement aux opinions anciennes, que les effets chimiques de la vie sont dus au jeu des forces chimiques ordinaires, au même titre que les effets physiques et mécaniques de la vie ont lieu suivant le jeu des forces purement physiques et mécaniques. Dans les deux cas les forces moléculaires mises en œuvre sont les mêmes, car elles donnent lieu aux mêmes effets. La chimie organique, développant chaque jour cette démonstration, poursuivra désormais sa marche dans la voie synthétique, jusqu'à ce qu'elle ait parcouru tout son domaine et qu'elle ait défini ses limites, aussi complétement que peut le faire aujourd'hui la chimie minérale. Par là elle forme avec cette dernière un ensemble continu, procédant des mêmes méthodes et des mêmes lois générales, en même temps qu'elle constitue à la physiologie une base et des instruments pour s'élever plus haut.

III

L'étude de la formation des matières organiques et la recherche des causes qui déterminent cette formation ne sont pas seulement fécondes au point de vue de l'interprétation chimique des phénomènes vitaux; mais elles nous conduisent à une connaissance plus profonde des forces moléculaires et des lois qui président au jeu de ces forces. Cette connaissance s'applique à deux ordres de prévisions essentiellement distinctes. Les unes concernent les effets généraux de la combinaison chimique et les relations qui existent entre les propriétés des composés et celles des corps qui concourent à les former. Les autres sont relatives à la formation d'êtres nouveaux et inconnus, dont la nature extérieure ne présente aucun exemple.

Plaçons-nous d'abord au premier point de vue. La formation des matières organiques fournit les données les plus précieuses pour les théories moléculaires. En effet, elle donne lieu à des séries nombreuses et régulières de combinaisons, engendrées suivant une même loi générale, mais avec une variation progressive dans leur composition. D'un terme à un autre, on peut obtenir telle gradation que l'on désire, et observer quel en est l'effet sur les propriétés physiques et chimiques des deux substances que l'on compare. Ce sont là des avantages que l'on ne rencontre guère en chimie minérale. Chaque substance y est le plus souvent seule de son espèce, ou du moins sans analogue prochain. Elle est le signe isolé de quelque loi générale, dont elle constitue l'unique expression. En l'absence de tout terme de comparaison, on ne peut guère ressaisir la trace de la loi générale que chaque corps particulier représente. Au contraire, en chimie organique, le composé artificiel obtenu par les expérimentateurs, le principe naturel qu'ils cherchent à reproduire n'est point un être isolé, mais le fragment d'un tout plus étendu, l'expression particulière d'une loi générale, qui se traduit encore par une multitude d'autres expressions analogues. L'étude des cas semblables permet de reconstruire le tout par la pensée et de remonter à la conception de la loi générale. Enfin la connaissance complète du tout permet à son tour d'établir avec certitude les origines et la filiation des cas individuels.

Nous arrivons par là au second point de vue : il est relatif à la puissance que la loi scientifique met entre nos mains. Les méthodes en effet par lesquelles on reproduit tel ou tel principe isolé comportent une extension singulièrement féconde, car elles reposent presque toujours sur une loi plus générale. La connaissance de cette loi permet de réaliser une infinité d'autres effets semblables aux premiers, de former une multitude d'autres substances, les unes identiques avec les substances naturelles déjà connues, les autres nouvelles

et inconnues, et cependant comparables aux premières. Ce sont là des êtres artificiels, existant au même titre, avec la même stabilité que les êtres naturels : seulement, le jeu des forces nécessaires pour leur donner naissance ne s'est point rencontré dans la nature. La synthèse des corps gras neutres, par exemple, ne permet pas seulement de former artificiellement les quinze ou vingt corps gras naturels connus jusque-là, mais elle permet encore de prévoir la formation de plusieurs centaines de millions de corps gras analogues et qu'il est désormais facile de produire de toutes pièces, en vertu de la loi générale qui préside à leur composition. C'est le développement nécessaire de ces séries générales de lois et de composés qui rend si difficile la solution de chaque problème synthétique envisagé isolément; la formation de la stéarine naturelle, par exemple, n'est devenue possible que le jour où l'on a réussi à y rattacher par une même relation générale la formation de toutes les autres combinaisons, soit naturelles, soit artificielles, de la glycérine. Tout corps, tout phénomène représente, pour ainsi dire, un anneau compris dans une chaîne plus étendue de corps, de phénomènes analogues et corrélatifs. Dès lors on ne saurait le réaliser individuellement, à moins d'être devenu maître de toute la série des effets et des causes dont il représente une manifestation particulière. Mais par là même chaque solution acquiert un caractère de fécondité extraordinaire.

Voilà comment nous saisissons le sens et le jeu des forces éternelles et immuables qui président dans la nature aux métamorphoses de la matière, et comment nous arrivons à les faire agir à notre gré dans nos laboratoires. Le mode suivant lequel s'exerce cette puissance mérite quelque attention. Ce qu'il est surtout essentiel de connaître, c'est la succession fatale des changements que la matière éprouve, la filiation précise des substances qui se transforment, et l'influence du milieu et des circonstances dans lesquelles s'effectuent les

métamorphoses. Ces choses étant exactement connues, nous devenons les maîtres du mécanisme naturel et nous le faisons fonctionner à notre gré : soit pour reproduire les mêmes effets qui nous ont appris à le connaître, soit pour développer des effets semblables conçus par notre intelligence. Dans tous les cas, il est essentiel de remarquer que notre puissance va plus loin que notre connaissance. En effet, étant données un certain nombre de conditions d'un phénomène imparfaitement connu, il suffit souvent de réaliser ces conditions pour que le phénomène se produise aussitôt dans toute son étendue ; le jeu spontané des lois naturelles continue à se développer et complète les effets, pourvu que l'on ait commencé à le mettre en œuvre convenablement. Voilà comment nous avons pu former les substances organiques, sans connaître à fond les lois des actions intermoléculaires. Il est même vrai de dire que, si les forces une fois mises en jeu ne poursuivaient pas elles-mêmes l'œuvre commencée, nous ne pourrions imiter et reproduire par l'art aucun phénomène naturel ; car nous n'en connaissons aucun d'une manière complète, attendu que la connaissance parfaite de chacun d'eux exigerait celle de toutes les lois, de toutes les forces qui concourent à le produire, c'est-à-dire la connaissance parfaite de l'univers.

C'est ici le fait capital sur lequel nous appelons particulièrement l'attention : il est destiné à influer, non-seulement sur le progrès spécial des sciences expérimentales, mais aussi sur la philosophie générale des sciences et sur les conceptions les plus essentielles de l'humanité. Nous touchons, en effet, au trait fondamental qui distingue les sciences expérimentales des sciences d'observation.

La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques. Les dernières ont un objet donné d'avance et indépendant de la volonté et de l'action du savant : les relations générales qu'elles peuvent entrevoir

ou établir reposent sur des inductions plus ou moins vraisemblables, parfois même sur de simples conjectures, dont il est impossible de poursuivre la vérification au delà du domaine extérieur des phénomènes observés. Ces sciences ne disposent point de leur objet. Aussi sont-elles trop souvent condamnées à une impuissance éternelle dans la recherche de la vérité, ou doivent-elles se contenter d'en posséder quelques fragments épars et souvent incertains.

Au contraire, les sciences expérimentales ont le pouvoir de réaliser leurs conjectures. Ces conjectures servent elles-mêmes de point de départ pour la recherche de phénomènes propres à les confirmer ou à les détruire : en un mot, les sciences dont il s'agit poursuivent l'étude des lois naturelles, en créant tout un ensemble de phénomènes artificiels qui en sont les conséquences logiques. A cet égard, le procédé des sciences expérimentales n'est pas sans analogie avec celui des sciences mathématiques. Ces deux ordres de connaissances procèdent également par voie de déduction dans la recherche de l'inconnu. Seulement, le raisonnement du mathématicien, fondé sur des données abstraites et établies par définition, conduit à des conclusions abstraites, également rigoureuses ; tandis que le raisonnement de l'expérimentateur, fondé sur des données réelles, et dès lors toujours imparfaitement connues, conduit à des conclusions de fait qui ne sont point certaines, mais seulement probables, et qui ne peuvent jamais se passer d'une vérification effective. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai de dire que les sciences expérimentales créent leur objet, en conduisant à découvrir par la pensée et à vérifier par l'expérience les lois générales des phénomènes.

Voilà comment les sciences expérimentales arrivent à soumettre toutes leurs opinions, toutes leurs hypothèses, à un contrôle décisif, en cherchant à les réaliser. Ce qu'elles ont rêvé, elles le manifestent en acte. Les types conçus par le savant, s'il ne s'est point trompé, sont les types mêmes des

existences. Son objet n'est point idéal, mais réel. Par là, en même temps que les sciences expérimentales poursuivent leur objet, elles fournissent aux autres sciences des instruments puissants et éprouvés et des ressources souvent inattendues.

La chimie possède cette faculté créatrice à un degré plus éminent encore que les autres sciences, parce qu'elle pénètre plus profondément et atteint jusqu'aux éléments naturels des êtres. Non-seulement elle crée des phénomènes, mais elle a la puissance de refaire ce qu'elle a détruit; elle a même la puissance de former une multitude d'êtres artificiels, semblables aux êtres naturels, et participant de toutes leurs propriétés. Ces êtres artificiels sont les images réalisées des lois abstraites, dont elle poursuit la connaissance. C'est ainsi que, non contents de remonter par la pensée aux transformations matérielles qui se sont produites autrefois et qui se produisent tous les jours dans le monde minéral et dans le monde organique, non contents d'en ressaisir les traces fugitives par l'observation directe des phénomènes et des existences actuelles, nous pouvons prétendre, sans sortir du cercle des espérances légitimes, à concevoir les types généraux de toutes les substances possibles et à les réaliser; nous pouvons, dis-je, prétendre à former de nouveau toutes les matières qui se sont développées depuis l'origine des choses, à les former dans les mêmes conditions, en vertu des mêmes lois, par les mêmes forces que la nature fait concourir à leur formation.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE PREMIER.

EXPOSITION HISTORIQUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

LIVRE SECOND.

LA CHIMIE ORGANIQUE FONDÉE SUR LA SYNTHÈSE.

CONCLUSION GÉNÉRALE

FIN DE LA TABLE.



INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

Coulommiers. — Typographie Paul BRODARD.

BIBLIOTHÈQUE

SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

Le premier besoin de la science contemporaine, — on pourrait même dire d'une manière plus générale des sociétés modernes, — c'est l'échange rapide des idées entre les savants, les penseurs, les classes éclairées de tous les pays. Mais ce besoin n'obtient encore aujourd'hui qu'une satisfaction fort imparfaite. Chaque peuple a sa langue particulière, ses livres, ses revues, ses manières spéciales de raisonner et d'écrire, ses sujets de prédilection. Il lit fort peu ce qui se publie au delà de ses frontières, et la grande masse des classes éclairées, surtout en France, manque de la première condition nécessaire pour cela, la connaissance des langues étrangères. On traduit bien un certain nombre de livres anglais ou allemands; mais il faut presque toujours que l'auteur ait à l'étranger des amis soucieux de répandre ses travaux, ou que l'ouvrage présente un caractère pratique qui en fait une bonne entreprise de librairie. Les plus remarquables sont loin d'être toujours dans ce cas, et il en résulte que les idées neuves restent longtemps confinées, au grand détriment des progrès de l'esprit humain, dans le pays qui les a vues naître. Le libre échange industriel règne aujourd'hui presque partout; le libre échange intellectuel n'a pas encore la même fortune, et cependant il ne peut rencontrer aucun adversaire ni inquiéter aucun préjugé.

Ces considérations avaient frappé depuis longtemps un certain nombre de savants anglais. En venant en France pour chercher à réaliser cette idée, ils devaient naturellement s'adresser à la *Revue scientifique*, qui marchait dans la même voie, et qui projetait au même moment, après les désastres de la guerre, une entreprise semblable destinée à étendre en quelque sorte son cadre et à faire connaître plus rapidement en France les livres et les idées des peuples voisins.

La *Bibliothèque scientifique internationale* n'est donc pas une entreprise de librairie ordinaire. C'est une œuvre dirigée par les auteurs mêmes, en vue des intérêts de la science, pour la populariser sous toutes ses formes, et faire connaître immédiatement dans le monde entier les idées originales, les directions nouvelles, les découvertes importantes qui se font jour dans tous les pays. Chaque savant exposera les idées qu'il a introduites dans la science et condensera pour ainsi dire ses doctrines les plus originales.

La *Bibliothèque scientifique internationale* ne comprend point seulement des ouvrages consacrés aux sciences physiques et naturelles; elle aborde aussi les sciences morales comme la philosophie, l'histoire, la politique et l'économie sociale, la haute législation, etc.; mais les livres traitant des sujets de ce genre se rattachent encore aux sciences naturelles, en leur empruntant les méthodes d'observation et d'expérience qui les ont rendues si fécondes depuis deux siècles.

Cette collection paraît à la fois en français, en allemand, en russe et en italien; à Paris, chez Germer Baillière; à Londres, chez Mac Kegan et Cie; à New-York, chez Appleton; à Leipzig, chez Brockhaus; à Milan, chez Dumolard.

OUVRAGES PARUS

Voir la liste derrière le faux-titre.

OUVRAGES EN PRÉPARATION

Auteurs français.

HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Introduction à la chimie générale.
C. VOGT. Les animaux fossiles.
H. DE LACAZE-DUTHIERS. La zoologie depuis Cuvier.
TAINE. Les émotions et la volonté.
N. JOLY. L'homme avant les métaux.
CHAUVEAU. Physiologie des virus.
GÉNÉRAL FAIDHERBE. Le Sénégal.
ALFRED GRANDIDIER. Madagascar.
A. GIARD. L'embryogénie générale.
DEBRAY. Les métaux précieux.
P. BERT. Les êtres vivants et les milieux cosmiques.

Auteurs anglais.

HUXLEY. Mouvement et conscience.
W. B. CARPENTER. Géographie physique des mers.
RAMSAY. Structure de la terre.
SIR J. LUBBOCK. Premiers âges de l'humanité.
CHARLTON BASTIAN. Le cerveau comme organe de la pensée.
NORMANN LOCKYER. L'analyse spectrale.
W. ODLING. La chimie nouvelle.
LAUDER LINDSAY. L'intelligence chez les animaux inférieurs.
MICHAEL FOSTER. Protoplasma et physiologie cellulaire.
ED. SMITH. Aliments et alimentation.
AMOS. La science des lois.
THISELTON DYER. Les inflorescences.
K. CLIFFORD. Les fondements des sciences exactes.

Auteurs allemands.

VIRCHOW. Physiologie des maladies.
HERMANN. La respiration.
LEUCKART. L'organisation des animaux.
O. LIEBREICH. La toxicologie.
REES. Les plantes parasites.
LOMMEL. L'optique.
STEINTHAL. La science du langage.
WUNDT. L'acoustique.
F. COHN. Les Thallophytes.
PETERS. Le bassin du Danube au point de vue géologique.

Auteurs américains.

J. DANA. L'échelle et les progrès de la vie.
S. W. JOHNSON. La nutrition des plantes.
J. COOKE. La chimie nouvelle.
AUSTIN FLINT. Les fonctions du système nerveux.

Auteurs russes.

KOSTOMAROF. Les chansons populaires et leur rôle dans l'histoire de Russie.
MAÏNOF. Les hérésies socialistes en Russie.
PODCOWINE. Histoire de la morale.
LOUTSCHITZKY. Le développement de la philosophie de l'histoire.
JACOBY. L'hygiène publique.
KAPOUSTINE. Les relations internationales.

CATALOGUE

DE

LIVRES DE FONDS

OUVRAGES HISTORIQUES

ET PHILOSOPHIQUES

TABLE DES MATIÈRES

PARIS

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Au coin de la rue Hautefeuille.

JANVIER 1879

COLLECTION HISTORIQUE DES GRANDS PHILOSOPHES

PHILOSOPHIE ANCIENNE

ARISTOTE (Œuvres d'), traduction de M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE.

— **Psychologie** (Opuscules) traduite en français et accompagnée de notes. 1 vol. in-8.............. 10 fr.

— **Rhétorique** traduite en français et accompagnée de notes. 1870, 2 vol. in-8.............. 16 fr.

— **Politique**, 1868, 1 v. in-8. 10 fr.

— **Physique**, ou leçons sur les principes généraux de la nature. 2 forts vol. in-8................ 20 fr.

— **Traité du ciel**, 1866; traduit en français pour la première fois. 1 fort vol. grand in-8........... 10 fr.

— **Météorologie**, avec le petit traité apocryphe : *Du Monde*, 1863. 1 fort vol. grand in-8........... 10 fr.

— **Morale**, 1856, 3 v. gr. in-8. 24 fr.

— **Poétique**, 1858. 1 vol. in-8. 5 fr.

— **Traité de la production et de la destruction des choses**, traduit en français et accompagné de notes perpétuelles, 1866. 1 vol. gr. in-8.................. 10 fr.

— **De la logique d'Aristote**, par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 2 volumes in-8............. 10 fr.

SOCRATE. **La philosophie de Socrate**, par M. Alf. FOUILLÉE. 2 vol. in-8.................. 16 fr.

PLATON. **La philosophie de Platon**, par M. Alfred FOUILLÉE. 2 volumes in-8.................. 16 fr.

— **Études sur la Dialectique dans Platon et dans Hegel**, par M. Paul JANET. 1 vol. in-8... 6 fr.

PLATON et ARISTOTE. **Essai sur le commencement de la science politique**, par VAN DER REST. 1 vol. in-8.............. 10 fr.

ÉPICURE. **La Morale d'Épicure** et ses rapports avec les doctrines contemporaines, par M. GUYAU. 1 vol. in-8........... 6 fr. 50

ÉCOLE D'ALEXANDRIE. **Histoire critique de l'École d'Alexandrie**, par M. VACHEROT. 3 vol. in-8. 24 fr.

— **L'École d'Alexandrie**, par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 1 v. in-8. 6 fr.

MARC-AURÈLE. **Pensées de Marc-Aurèle**, traduites et annotées par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 1 vol. in-18................ 4 fr. 50

RITTER. **Histoire de la philosophie ancienne**, trad. par TISSOT. 4 vol. in-8.................. 30 fr.

FABRE (Joseph). **Histoire de la philosophie, antiquité et moyen âge**. 1 vol. in-18........ 3 50

PHILOSOPHIE MODERNE

LEIBNIZ. **Œuvres philosophiques**, avec introduction et notes par M. Paul JANET. 2 vol. in-8. 16 fr.

— **La métaphysique de Leibniz et la critique de Kant**. Histoire et théorie de leurs rapports, par D. NOLEN. 1 vol. in-8.. 6 fr.

— **Leibniz et Pierre le Grand**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 vol. in-8. 1874................... 2 fr.

— **Lettres et opuscules de Leibniz**, par FOUCHER DE CAREIL, 1 vol. in-8................ 3 fr. 50

— **Leibniz, Descartes et Spinoza**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 v. in-8. 4 fr.

— **Leibniz et les deux Sophie**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 v. in-8. 2 fr.

SPINOZA. **Dieu, l'homme et la béatitude**, traduit pour la première fois en français, et précédé d'une introduction par M. P. JANET. 1 vol. 1 vol. in-18.......... 2 fr. 50

LOCKE. **Sa vie et ses œuvres**, par M. MARION. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

MALEBRANCHE. **La philosophie de Malebranche**, par M. OLLÉ LAPRUNE. 2 vol. in-8...... 16 fr.

VOLTAIRE. **La philosophie de Voltaire**, par M. Ern. BERSOT. 1 vol. in-18................. 3 fr. 50

VOLTAIRE. **Les sciences au XVIIIe siècle**: Voltaire physicien, par M. Em. SAIGEY. 1 vol. in-8.. 5 fr.

BOSSUET. **Essai sur la philosophie de Bossuet**, par Nourrisson, 1 vol. in-8............. 4 fr.

RITTER. **Histoire de la philosophie moderne**, traduite par P. Challemel-Lacour. 3 vol. in-8. 20 fr.

FRANCK (Ad.). **La philosophie mystique en France au XVIIIe siècle.** 1 vol. in-18.... 2 fr. 50

DAMIRON. **Mémoires pour servir à l'histoire de la philosophie au XVIIIe siècle.** 3 vol. in-8. 15 fr.

MAINE DE BIRAN. **Essai sur sa philosophie**, suivi de fragments inédits, par JULES GÉRARD. 1 fort vol. in-8. 1876............. 10 fr.

PHILOSOPHIE ÉCOSSAISE

DUGALD STEVART. **Éléments de la philosophie de l'esprit humain**, traduits de l'anglais par L. PEISSE. 3 vol. in-12........... 9 fr.

W. HAMILTON. **Fragments de philosophie**, traduits de l'anglais par L. PEISSE. 1 vol. in-8.. 7 fr. 50

— **La philosophie de Hamilton**, par J. STUART MILL. 1 v. in-8. 10 fr.

PHILOSOPHIE ALLEMANDE

KANT. **Critique de la raison pure**, trad. par M. TISSOT. 2 v. in-8. 16 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI. 2 vol. in-8, avec une introduction du traducteur, contenant l'analyse de cet ouvrage.... 16 fr.

— **Éclaircissements sur la critique de la raison pure**, traduits par J. TISSOT. 1 volume in-8................... 6 fr.

— **Critique du jugement**, suivie des *Observations sur les sentiments du beau et du sublime*, traduite par J. BARNI. 2 vol. in-8..... 12 fr.

— **Examen de la critique de la raison pratique**, traduit par M. J. BARNI. 1 vol. in-8.... ... 6 fr.

— **Principes métaphysiques du droit**, suivis du *projet de paix perpétuelle*, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8.......... 8 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI. 1 vol. in-8... 8 fr.

— **Principes métaphysiques de la morale**, augmentés des *fondements de la métaphysique des mœurs*, traduct. par M. TISSOT. 1 v. in-8. 8 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI avec une introduction analytique. 1 vol. in-8...... 8 fr.

— **La logique**, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8..... 4 fr.

— **Mélanges de logique**, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8.. 6 fr.

— **Prolégomènes à toute métaphysique future** qui se présentera comme science, traduction de M. TISSOT. 1 vol. in-8... 6 fr.

KANT. **Anthropologie**, suivie de divers fragments relatifs aux rapports du physique et du moral de l'homme, et du commerce des esprits d'un monde à l'autre, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8...... 6 fr.

— **La critique de Kant et la métaphysique de Leibniz.** Histoire et théorie de leurs rapports, par D. NOLEN. 1 vol. in-8. 1875. 6 fr.

— **Examen de la critique de Kant**, par SARCHI. 1 vol. grand in-8.................... 4 fr.

FICHTE. **Méthode pour arriver à la vie bienheureuse**, traduite par Francisque BOUILLIER. 1 vol. in-8................... 8 fr.

— **Destination du savant et de l'homme de lettres**, traduite par M. NICOLAS. 1 vol. in-8.... 3 fr.

— **Doctrines de la science.** Principes fondamentaux de la science de la connaissance, traduits par GRIMBLOT. 1 vol. in-8..... 9 fr.

SCHELLING. **Bruno** ou du principe divin, trad. par Cl. HUSSON. 1 vol. in-8.................. 3 fr. 50

— **Écrits philosophiques** et morceaux propres à donner une idée de son système, trad. par Ch. BÉNARD. 1 vol. in-8......... 9 fr.

HEGEL. **Logique**, traduction par A. VÉRA. 2e édition. 2 volumes in-8...................... 14 fr.

HEGEL. **Philosophie de la nature**, traduction par A. VÉRA. 3 volumes in-8 .... 25 fr.
Prix du tome II ...... 8 fr. 50
Prix du tome III ..... 8 fr. 50

— **Philosophie de l'esprit**, traduction par A. VÉRA. 2 volumes in-8 .... 18 fr.

— **Philosophie de la religion**, traduction par A. VÉRA. 2 vol. 20 fr.

— **Introduction à la philosophie de Hegel**, par A. VÉRA. 1 volume in-8 .... 6 fr. 50

— **Essais de philosophie hégélienne**, par A. VÉRA. 1 vol. 2 fr. 50

— **L'Hégélianisme et la philosophie**, par M. VÉRA. 1 volume in-18 .... 3 fr. 50

— **Antécédents de l'Hegelianisme dans la philosophie française**, par BEAUSSIRE. 1 vol. in-18 .... 2 fr. 50

— **La dialectique dans Hegel et dans Platon**, par Paul JANET. 1 vol. in-8 .... 6 fr.

HEGEL. **La Poétique**, traduction par Ch. BÉNARD, précédée d'une préface et suivie d'un examen critique. Extraits de Schiller, Gœthe, Jean Paul, etc., et sur divers sujets relatifs à la poésie. 2 vol. in-8... 12 fr.

— **Esthétique**. 2 vol. in-8, traduite par M. BÉNARD .... 16 fr.

RICHTER (Jean-Paul). **Poétique ou Introduction à l'esthétique**, traduit de l'allemand par Alex. BUCHNER et Léon DUMONT. 2 vol. in-8. 15 fr.

HUMBOLDT (G. de). **Essai sur les limites de l'action de l'État**, traduit de l'allemand, et précédé d'une Étude sur la vie et les travaux de l'auteur, par M. CHRÉTIEN. 1 vol. in-18 .... 3 fr. 50

— **La philosophie individualiste**, étude sur G. de HUMBOLDT, par CHALLEMEL-LACOUR. 1 vol. 2 fr. 50

STAHL. **Le Vitalisme et l'Animisme de Stahl**, par Albert LEMOINE. 1 vol. in-18.... 2 fr. 50

LESSING. **Le Christianisme moderne**. Étude sur Lessing, par FONTANÈS. 1 vol. in-18.. 2 fr. 50

PHILOSOPHIE ALLEMANDE CONTEMPORAINE

L. BUCHNER. **Science et nature**, traduction de l'allemand, par Aug. DELONDRE. 2 vol. in-18.... 5 fr.

— **Le Matérialisme contemporain**. Examen du système du docteur Büchner, par M. P. JANET. 2e édit. 1 vol. in-18.. 2 fr. 50

HARTMANN (E. de). **La Religion de l'avenir**. 1 vol. in-18.. 2 fr. 50

— **La philosophie de l'inconscient**, traduit par M. D. NOLEN. 2 vol. in-8. 1876 .... 20 fr.

— **Darwinisme**, ce qu'il y a de vrai et de faux dans cette doctrine, traduit par M. G. GUÉROULT. 1 vol. in-18, 2e édit.......... 2 fr. 50

— **La philosophie allemande du XIXe siècle dans ses représentants principaux**, traduit par M. D. NOLEN. 1 vol. in-8. (*Sous presse.*)

— **La philosophie de M. de Hartmann**, par M. D. NOLEN. 1 vol. in-18. (*Sous presse.*)... 2 fr. 50

HÆCKEL. **Hæckel et la théorie de l'évolution en Allemagne**, par Léon DUMONT. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

HÆCKEL. **La science libre**, traduit par M. SOURY. 1 v. in-18. 2 fr. 50

O. SCHMIDT. **Hartmann et les sciences naturelles**. 1 volume in-18 .... 2 fr. 50

LANGE. **La philosophie de Lange**, par M. D. NOLEN. 1 vol. in-18. (*Sous presse.*)......... 2 fr. 50

LOTZE (H.). **Principes généraux de psychologie physiologique**, traduits par M. PENJON. 1 volume in-18. 2 fr. 50

STRAUSS. **L'ancienne et la nouvelle foi de Strauss**, par VÉRA. 1 vol. in-8 .... 6 fr.

MOLESCHOTT. **La Circulation de la vie**, Lettres sur la physiologie, en réponse aux Lettres sur la chimie de Liebig, traduction de l'allemand par M. CAZELLES. 2 volumes in-18. Pap. vélin .... 10 fr.

SCHOPENHAUER. **Essai sur le libre arbitre**, traduit de l'allemand. 1 vol. in-18 .... 2 fr. 50

— **Philosophie de Schopenhauer**, par Th. RIBOT. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

PHILOSOPHIE ANGLAISE CONTEMPORAINE

STUART MILL. **La philosophie de Hamilton.** 1 fort vol. in-8, trad. de l'anglais par E. CAZELLES.. 10 fr.

— **Mes Mémoires.** Histoire de ma vie et de mes idées, traduits de l'anglais par E. CAZELLES. 1 volume in-8............... 5 fr.

— **Système de logique** déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, traduit de l'anglais par M. Louis PEISSE. 2 vol. in-8............ 20 fr.

— **Essais sur la Religion**, traduits de l'anglais, par E. CAZELLES. 1 vol. in-8.............. 5 fr.

— **Le positivisme anglais**, étude sur Stuart Mill, par H. TAINE. 1 volume in-18............ 2 fr. 50

— **Stuart Mill et Aug. Comte**, par M. LITTRÉ, suivi de *Stuart Mill et la Philosophie positive*, par M. G. Wyrouboff. 1 vol. in-8..... 2 fr.

HERBERT SPENCER. **Les premiers Principes.** 1 fort vol. in-8, trad. de l'anglais par M. CAZELLES... 10 fr.

— **Principes de psychologie**, traduits de l'anglais par MM. Th. RIBOT et ESPINAS. 2 vol. in-8.... 20 fr.

— **Principes de biologie**, traduits par M. CAZELLES. 2 forts volumes in-8, t. I. 10 fr.

— **Introduction à la Science sociale.** 1 v. in-8 cart. 3e éd. 6 fr.

— **Principes de sociologie.** 2 vol, in-8.................. 20 fr.

— **Classification des Sciences.** 1 vol. in-18.......... 2 fr. 50

— **De l'éducation.** 1 volume in-8.................... 5 fr.

— **Essais sur le progrès**, traduit par M. BURDEAU. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

— **Essais de politique**, traduit par M. BURDEAU. 1 vol.... 7 fr. 50

— **Essais sur les sciences**, traduit par M. BURDEAU. 1 vol. 7 fr. 50

BAIN. **Des Sens et de l'Intelligence.** 1 vol. in-8, traduit de l'anglais par M. CAZELLES 10 fr.

BAIN. **La logique inductive et déductive**, traduite de l'anglais par M. COMPAYRÉ. 2 vol. in-8.. 20 fr.

BAIN. **L'esprit et le corps.** 1 vol. in-8, cartonné, 2e édition.. 6 fr.

DARWIN. **Ch. Darwin et ses précurseurs français**, par M. de QUATREFAGES. 1 vol. in-8.. 5 fr.

— **Descendance et Darwinisme**, par Oscar SCHMIDT. 1 volume in-8, cart............... 6 fr.

— **Le Darwinisme**, ce qu'il y a de vrai et de faux dans cette doctrine, par E. DE HARTMANN, traduit par G. GUÉROULT, 1 volume in-18................ 2 fr. 50

— **Le Darwinisme**, par ÉM. FERRIÈRE. 1 vol. in-18..... 4 fr. 50

— **Les récifs de corail**, leur structure et leur distribution. 1 volume in-8.................. 8 fr.

CARLYLE. **L'idéalisme anglais**, étude sur Carlyle, par H. TAINE. 1 vol. in-18........... 2 fr. 50

BAGEHOT. **Lois scientifiques du développement des nations** dans leurs rapports avec les principes de la sélection naturelle et de l'hérédité. 1 vol. in-8, 2e édit. 6 fr.

RUSKIN (JOHN). **L'esthétique anglaise**, étude sur J. Ruskin, par MILSAND. 1 vol. in-18 ... 2 fr. 56

LOCKE (J.) **Sa vie et son œuvre**, d'après des documents nouveaux, par M. MARION. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

MATTHEW ARNOLD. **La crise religieuse**, traduit de l'anglais. 1 vol. in-8. 1876........... 7 fr. 50

FLINT. **La philosophie de l'histoire en France et en Allemagne**, traduit de l'anglais par M. L. CARRAU. 2 vol. in-8. 15 fr.

RIBOT (Th.). **La psychologie anglaise contemporaine** (James Mill, Stuart Mill, Herbert Spencer, A. Bain, G. Lewes, S. Bailey, J.-D. Morell, J. Murphy), 1875. 1 vol. in-8, 2e édition....... 7 fr. 50

LIARD. **Les logiciens anglais contemporains** (Herschell, Whewell, Stuart Mill, G. Bentham, Hamilton, de Morgan, Beele, Stanley Jevons). 1 vol. in-18.......... 2 fr. 50

GUYAU. **Les moralistes anglais contemporains.** 1 volume in-8. (*Sous presse.*)

BERKELEY. **Sa vie et ses œuvres**, par M. PENJON, 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BIBLIOTHÈQUE

DE

PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE

Volumes in-18 à 2 fr. 50 c.

Cartonnés : 3 fr. ; reliés : 4 fr.

H. Taine.

LE POSITIVISME ANGLAIS, étude sur Stuart Mill. 1 vol.

L'IDÉALISME ANGLAIS, étude sur Carlyle. 1 vol.

PHILOSOPHIE DE L'ART, 2e éd. 1 v.

PHILOSOPHIE DE L'ART EN ITALIE, 2e édition. 1 vol.

DE L'IDÉAL DANS L'ART, 2e éd. 1 v.

PHILOSOPHIE DE L'ART DANS LES PAYS-BAS. 1 vol.

PHILOSOPHIE DE L'ART EN GRÈCE. 1 vol.

Paul Janet.

LE MATÉRIALISME CONTEMPORAIN. 2e édit. 1 vol.

LA CRISE PHILOSOPHIQUE. Taine, Renan, Vacherot, Littré. 1 vol.

LE CERVEAU ET LA PENSÉE. 1 vol.

PHILOSOPHIE DE LA RÉVOLUTION FRANÇAISE. 1 vol.

SAINT-SIMON ET LE SAINT-SIMONISME. 1 vol.

DIEU, L'HOMME ET LA BÉATITUDE (*Œuvre inédite de Spinoza*). 1 vol.

Odysse-Barot.

PHILOSOPHIE DE L'HISTOIRE. 1 vol.

Alaux.

PHILOSOPHIE DE M. COUSIN. 1 vol.

Ad. Franck.

PHILOSOPHIE DU DROIT PÉNAL. 1 vol.

PHILOSOPHIE DU DROIT ECCLÉSIASTIQUE. 1 vol.

LA PHILOSOPHIE MYSTIQUE EN FRANCE AU XVIIIe SIÈCLE. 1 vol.

Charles de Rémusat.

PHILOSOPHIE RELIGIEUSE. 1 vol.

Charles Lévêque.

LE SPIRITUALISME DANS L'ART. 1 vol.

LA SCIENCE DE L'INVISIBLE. Étude de psychologie et de théodicée. 1 vol.

Émile Saisset.

L'AME ET LA VIE, suivi d'une étude sur l'Esthétique franç. 1 vol.

CRITIQUE ET HISTOIRE DE LA PHILOSOPHIE (frag. et disc.). 1 vol.

Auguste Laugel.

LES PROBLÈMES DE LA NATURE. 1 vol.

LES PROBLÈMES DE LA VIE. 1 vol.

LES PROBLÈMES DE L'AME. 1 vol.

LA VOIX, L'OREILLE ET LA MUSIQUE. 1 vol.

L'OPTIQUE ET LES ARTS. 1 vol.

Challemel-Lacour.

LA PHILOSOPHIE INDIVIDUALISTE. 1 vol.

L. Büchner.

SCIENCE ET NATURE, trad. de l'allem. par Aug. Delondre. 2 vol.

Albert Lemoine.

LE VITALISME ET L'ANIMISME DE STAHL. 1 vol.

DE LA PHYSIONOMIE ET DE LA PAROLE. 1 vol.

L'HABITUDE ET L'INSTINCT. 1 vol.

Milsand.

L'ESTHÉTIQUE ANGLAISE, étude sur John Ruskin. 1 vol.

A. Véra.

ESSAIS DE PHILOSOPHIE HEGÉLIENNE. 1 vol.

Beaussire.

ANTÉCÉDENTS DE L'HEGÉLIANISME DANS LA PHILOS. FRANÇ. 1 vol.

Bost.

LE PROTESTANTISME LIBÉRAL. 1 vol.

Francisque Bouillier.

DE LA CONSCIENCE. 1 vol.

Ed. Auber.

PHILOSOPHIE DE LA MÉDECINE. 1 vol.

Leblais.

MATÉRIALISME ET SPIRITUALISME, précédé d'une Préface par M. E. Littré. 1 vol.

Ad. Garnier.
DE LA MORALE DANS L'ANTIQUITÉ, précédé d'une Introduction par M. Prévost-Paradol. 1 vol.
Schœbel.
PHILOSOPHIE DE LA RAISON PURE. 1 vol.
Tissandier.
DES SCIENCES OCCULTES ET DU SPIRITISME. 1 vol.
Ath. Coquerel fils.
ORIGINES ET TRANSFORMATIONS DU CHRISTIANISME. 1 vol.
LA CONSCIENCE ET LA FOI. 1 vol.
HISTOIRE DU CREDO. 1 vol.
Jules Levallois.
DÉISME ET CHRISTIANISME. 1 vol.
Camille Selden.
LA MUSIQUE EN ALLEMAGNE. Étude sur Mendelssohn. 1 vol.
Fontanès.
LE CHRISTIANISME MODERNE. Étude sur Lessing. 1 vol.
Mariano.
LA PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE EN ITALIE. 1 vol.
É. Faivre.
DE LA VARIABILITÉ DES ESPÈCES. 1 vol.
Ernest Bersot.
LIBRE PHILOSOPHIE. 1 vol.
A. Réville.
HISTOIRE DU DOGME DE LA DIVINITÉ DE JÉSUS-CHRIST. 2e éd. 1 vol.
W. de Fonvielle.
L'ASTRONOMIE MODERNE. 1 vol.
C. Coignet.
LA MORALE INDÉPENDANTE. 1 vol.
E. Boutmy.
PHILOSOPHIE DE L'ARCHITECTURE EN GRÈCE. 1 vol.
Et. Vacherot.
LA SCIENCE ET LA CONSCIENCE. 1 v.
Ém. de Laveleye.
DES FORMES DE GOUVERNEMENT. 1 v.
Herbert Spencer.
CLASSIFICATION DES SCIENCES. 1 v.
Gauckler.
LE BEAU ET SON HISTOIRE. 1 v.
Max Müller.
LA SCIENCE DE LA RELIGION. 1 v.
Léon Dumont.
HAECKEL ET LA THÉORIE DE L'ÉVOLUTION EN ALLEMAGNE. 1 vol.
Bertauld.
L'ORDRE SOCIAL ET L'ORDRE MORAL. 1 vol.
DE LA PHILOSOPHIE SOCIALE. 1 vol.
Th. Ribot.
PHILOSOPHIE DE SCHOPENHAUER. 1 v.
Al. Herzen.
PHYSIOLOGIE DE LA VOLONTÉ. 1 vol.
Bentham et Grote.
LA RELIGION NATURELLE. 1 vol.
Hartmann.
LA RELIGION DE L'AVENIR. 2e édit. 1 vol.
LE DARWINISME. 1 vol.
H. Lotze.
PSYCHOLOGIE PHYSIOLOGIQUE. 1 v.
Schopenhauer.
LE LIBRE ARBITRE. 1 vol.
Liard.
LES LOGICIENS ANGLAIS. 1 vol.
Marion.
J. LOCKE. 1 vol.
O. Schmidt.
LES SCIENCES NATURELLES ET LA PHILOSOPHIE DE L'INCONSCIENT. 1 vol.
Haeckel.
LES PREUVES DU TRANSFORMISME. 1 vol.
Pi Y. Margall.
LES NATIONALITÉS. 1 vol.
D. Nolen.
LA PHILOSOPHIE DE LANGE. 1 vol. *(Sous presse.)*
LA PHILOSOPHIE DE M. DE HARTMANN. 1 vol. *(Sous presse).*

Les volumes suivants de la collection in-18 sont épuisés; il en reste quelques exemplaires sur papier vélin, cartonnés, tranche supérieure dorée :

LETOURNEAU. **Physiologie des passions.** 1 vol. 5 fr.
MOLESCHOTT. **La circulation de la vie.** Lettres sur la physiologie, en rép. aux Lettres sur la chimie de Liebig, tr. de l'al. 2 v. 10 f.
STUART MILL. **Auguste Comte et la Philosophie positive.** 1 vol. 5 fr.
SAIGEY. **La physique moderne.** 1 vol. 5 fr.
BEAUQUIER. **Philosophie de la Musique**, 1 vol. 5 fr.

BIBLIOTHÈQUE DE PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE

FORMAT IN-8

Volumes à 5 fr., 7 fr. 50 et 10 fr. Cart., 1 fr. en plus par vol.; reliure, 2 fr.

JULES BARNI.

La morale dans la démocratie. 1 vol. 5 fr.

AGASSIZ.

De l'espèce et des classifications, traduit de l'anglais par M. Vogeli. 1 vol. 5 fr.

STUART MILL.

La philosophie de Hamilton, traduit de l'anglais par M. Cazelles. 1 fort vol. 10 fr.

Mes mémoires. Histoire de ma vie et de mes idées, traduit de l'anglais par M. E. Cazelles. 1 vol. 5 fr.

Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, traduit de l'anglais par M. Louis Peisse. 2 vol. 20 fr.

Essais sur la Religion, traduits de l'anglais par M. E. Cazelles. 1 vol. 5 fr.

DE QUATREFAGES.

Ch. Darwin et ses précurseurs français. 1 vol. 5 fr.

HERBERT SPENCER.

Les premiers principes. 1 fort vol. traduit de l'anglais par M. Cazelles. 10 fr.

Principes de psychologie, traduits de l'anglais par MM. Th. Ribot et Espinas. 2 vol. 20 fr.

Principes de biologie, traduits par M. Cazelles. 2 vol. in-8. 1877-1878. 20 fr.

Principes de sociologie. Tome Ier. 1 vol. in-8. 1878. 10 fr.

Essais sur le progrès, traduits de l'anglais par M. Burdeau. 1 vol. in-8. 1877. 7 fr. 50

Essais de politique. 1 vol. in-8, traduit par M. Burdeau. 7 fr. 50

Essais sur les sciences. 1 vol. in-8, traduit par M. Burdeau 7 fr. 50 (*Sous presse.*)

De l'éducation. 1 vol. in-8. 5 fr.

AUGUSTE LAUGEL.

Les problèmes (Problèmes de la nature, problèmes de la vie, problèmes de l'âme). 1 fort vol. 7 fr. 50

ÉMILE SAIGEY.

Les sciences au XVIIIe siècle, la physique de Voltaire. 1 vol. 5 fr.

PAUL JANET.

Histoire de la science politique dans ses rapports avec la morale. 2e édition, 2 vol. 20 fr.

Les causes finales. 1 vol. in-8. 1876. 10 fr.

TH. RIBOT.

De l'hérédité. 1 vol. 10 fr.

La psychologie anglaise contemporaine. 1 vol., 2e édition, 1875. 7 fr. 50

La psychologie allemande contemporaine. 1 vol. in-8, 1879. 7 fr. 50

HENRI RITTER.

Histoire de la philosophie moderne, traduction française, précédée d'une introduction par M. P. Challemel-Lacour. 3 vol. 20 fr.

ALF. FOUILLÉE.

La liberté et le déterminisme. 1 vol. 7 fr. 50

DE LAVELEYE.

De la propriété et de ses formes primitives. 1 vol., 2e édit., 1877. 7 fr. 50

BAIN.

La logique inductive et déductive, traduit de l'anglais par M. Compayré. 2 vol. 20 fr.

Des sens et de l'intelligence. 1 vol. traduit de l'anglais par M. Cazelles. 10 fr.

Les émotions et la volonté. 1 fort vol. (*Sous presse.*)

MATTHEW ARNOLD.

La crise religieuse. 1 vol. in-8. 1876. 7 fr. 50

BARDOUX.

Les légistes et leur influence sur la société française. 1 vol. in-8. 1877. 5 fr.

HARTMANN (E. DE).

La philosophie de l'inconscient, traduit de l'allemand par M. D. Nolen, avec une préface de l'auteur écrite pour l'édition française. 2 vol. in-8. 1877. 20 fr.

La philosophie allemande du XIXe siècle, dans ses principaux représentants, traduit de l'allemand par M. D. Nolen. 1 vol. in-8. (*Sous presse.*)

ESPINAS (ALF.).

Des sociétés animales. 1 vol. in-8, 2e éd., précédée d'une Introduction sur l'*Histoire de la sociologie*, 1878. 7 fr. 50

FLINT.

La philosophie de l'histoire en France, traduit de l'anglais par M. Ludovic Carrau. 1 vol. in-8. 1878. 7 fr. 50

La philosophie de l'histoire en Allemagne, traduit de l'anglais par M. Ludovic Carrau. 1 vol. in-8. 1878. 7 fr. 50

LIARD.

La science positive et la métaphysique. 1 v. in-8. 7 fr. 50

GUYAU.

Les moralistes anglais contemporains. 1 vol. in-8. (*Sous presse.*)

BIBLIOTHÈQUE

D'HISTOIRE CONTEMPORAINE

Vol. in-18 à 3 fr. 50.
Vol. in-8 à 5 et 7 fr. Cart. 1 fr. en plus par vol.; relure 2 fr.

EUROPE

HISTOIRE DE L'EUROPE PENDANT LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *H. de Sybel.* Traduit de l'allemand par Mlle Dosquet. 3 vol. in-8. . . 21 »
Chaque volume séparément . . . . 7 »

FRANCE

HISTOIRE DE LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *Carlyle.* Traduit de l'anglais. 3 vol. in-18; chaque volume. 3 50
NAPOLÉON Ier ET SON HISTORIEN M. THIERS, par *Barni.* 1 vol. in-18. 3 50
HISTOIRE DE LA RESTAURATION, par *de Rochau.* 1 vol. in-18, traduit de l'allemand. 3 50
HISTOIRE DE DIX ANS, par *Louis Blanc.* 5 vol. in-8. . . . . 25 »
Chaque volume séparément . . . . 5 »
— 25 planches en taille-douce. Illustrations pour l'*Histoire de dix ans.* 6 fr.
HISTOIRE DE HUIT ANS (1840-1848), par *Elias Regnault.* 3 vol. in-8.. 15 »
Chaque volume séparément . . . . 5 »
— 14 planches en taille-douce. Illustrations pour l'*Histoire de huit ans.* 4 fr.
HISTOIRE DU SECOND EMPIRE (1848-1870), par *Taxile Delord.* 6 volumes in-8. . . . . 42 »
Chaque volume séparément . . . . 7 »
LA GUERRE DE 1870-1871, par *Boert,* d'après le colonel fédéral suisse Rustow. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LA FRANCE POLITIQUE ET SOCIALE, par *Aug. Laugel.* 1 volume in-8. 5 »

ANGLETERRE

HISTOIRE GOUVERNEMENTALE DE L'ANGLETERRE, DEPUIS 1770 JUSQU'A 1830, par sir *G. Cornewal Lewis.* 1 vol. in-8, traduit de l'anglais . . . . . 7 fr.
HISTOIRE DE L'ANGLETERRE depuis la reine Anne jusqu'à nos jours, par *H. Reynald.* 1 vol. in-18. 3 50
LES QUATRE GEORGES, par *Taekeray,* trad. de l'anglais par Lefoyer. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LA CONSTITUTION ANGLAISE, par *W. Bagehot,* traduit de l'anglais. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LOMBART-STREET, le marché financier en Angleterre, par *W. Bagehot.* 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LORD PALMERSTON ET LORD RUSSEL, par *Aug. Laugel.* 1 volume in-18 (1876) 3 50

ALLEMAGNE

LA PRUSSE CONTEMPORAINE ET SES INSTITUTIONS, par *K. Hillebrand.* 1 vol. in-18. . . . . 3 50
HISTOIRE DE LA PRUSSE, depuis la mort de Frédéric II jusqu'à la bataille de Sadowa, par *Eug. Véron.* 1 vol. in-18 . . . . 3 50
HISTOIRE DE L'ALLEMAGNE, depuis la bataille de Sadowa jusqu'à nos jours, par *Eug. Véron.* 1 vol. in-18. . . . . 3 50
L'ALLEMAGNE CONTEMPORAINE, par *Ed. Bourloton.* 1 vol. in-18. . . . 3 50

AUTRICHE-HONGRIE

Histoire de l'Autriche, depuis la mort de Marie-Thérèse jusqu'à nos jours, par *L. Asseline*. 1 volume in-18 . . . . 3 50

Histoire des Hongrois et de leur littérature politique de 1790 à 1815, par *Ed. Sayous*. 1 vol. in-18. 3 50

ESPAGNE

L'Espagne contemporaine, journal d'un voyageur, par *Louis Teste*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

Histoire de l'Espagne, depuis la mort de Charles III jusqu'à nos jours, par *H. Reynald*. vol. in-18. . . . . 3 50

RUSSIE

La Russie contemporaine, par *Herbert Barry*, traduit de l'anglais. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

Histoire contemporaine de la Russie, par M. *F. Brunetière*. 1 volume in-18. . . . . (*Sous presse.*)

SUISSE

La Suisse contemporaine, par *H. Dixon*. 1 vol. in-18, traduit de l'anglais. 3 50

Histoire du peuple suisse, par *Daendliker*, traduit de l'allemand par madame *Jules Favre*, et précédé d'une Introduction de M. *Jules Favre*. 1 vol. in-18. . . . . 5 fr.

ITALIE

Histoire de l'Italie, depuis 1815 jusqu'à nos jours, par *Elie Sorin*. 1 vol. in-8 . . . . (*Sous presse.*). 3 50

AMÉRIQUE

Histoire de l'Amérique du Sud, depuis sa conquête jusqu'à nos jours, par *Alf. Deberle*. 1 vol. in-18 . . . . 3 50

Histoire de l'Amérique du Nord (États-Unis, Canada, Mexique), par *Ad. Cohn*. 1 vol. in-18. . . . . (*Sous presse.*)

Les Etats-Unis pendant la guerre, 1861-1864. Souvenirs personnels, par *Aug. Laugel*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

Eug. Despois. Le Vandalisme révolutionnaire. Fondations littéraires, scientifiques et artistiques de la Convention. 1 vol. in-18. . . . . . 3 50

Victor Meunier. Science et Démocratie. 2 vol. in-18, chacun séparément 3 50

Jules Barni. Histoire des idées morales et politiques en France au xviiie siècle. 2 vol. in-18, chaque volume 3 50

— Napoléon Ier et son historien M. Thiers. 1 vol. in-18. . . . 3 50

— Les Moralistes français au xviiie siècle. 1 vol. in 18. . . . 3 50

Émile Montégut. Les Pays-Bas. Impressions de voyage et d'art. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

Émile Beaussire. La guerre étrangère et la guerre civile. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

J. Clamageran. La France républicaine. 1 volume in-18. . . 3 50

E. Duvergier de Hauranne. La République conservatrice. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

ÉDITIONS ÉTRANGÈRES

Éditions anglaises.

Auguste Laugel. The United States during the war. In-8. 7 shill. 6 p.

Albert Réville. History of the doctrine of the deity of Jesus-Christ. 3 sh. 6 p.

H. Taine. Italy (Naples et Rome). 7 sh. 6 p.

H. Taine. The Philosophy of art. 3 sh.

Paul Janet. The Materialism of present day. 1 vol. in-18, rel. 3 shill.

Éditions allemandes.

Jules Barni. Napoleon I. In-18. 3 m.

Paul Janet. Der Materialismus unserer Zeit. 1 vol. in-18. 3 m.

H. Taine. Philosophie der Kunst. 1 vol. in-18. 3 m.

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE

INTERNATIONALE

La *Bibliothèque scientifique internationale* n'est pas une entreprise de librairie ordinaire. C'est une œuvre dirigée par les auteurs mêmes, en vue des intérêts de la science, pour la populariser sous toutes ses formes, et faire connaître immédiatement dans le monde entier les idées originales, les directions nouvelles, les découvertes importantes qui se font chaque jour dans tous les pays. Chaque savant expose les idées qu'il a introduites dans la science et condense pour ainsi dire ses doctrines les plus originales.

On peut ainsi, sans quitter la France, assister et participer au mouvement des esprits en Angleterre, en Allemagne, en Amérique, en Italie, tout aussi bien que les savants mêmes de chacun de ces pays.

La *Bibliothèque scientifique internationale* ne comprend pas seulement des ouvrages consacrés aux sciences physiques et naturelles, elle aborde aussi les sciences morales, comme la philosophie, l'histoire, la politique et l'économie sociale, la haute législation, etc.; mais les livres traitant des sujets de ce genre se rattacheront encore aux sciences naturelles, en leur empruntant les méthodes d'observation et d'expérience qui les ont rendues si fécondes depuis deux siècles.

Cette collection paraît à la fois en français, en anglais, en allemand, en russe et en italien : à Paris, chez Germer Baillière et Cie ; à Londres, chez C. Kegan, Paul et Cie; à New-York, chez Appleton; à Leipzig, chez Brockhaus; à Saint-Pétersbourg, chez Koropchevski et Goldsmith, et à Milan, chez Dumolard frères.

EN VENTE :

VOLUMES IN-8, CARTONNÉS A L'ANGLAISE, A 6 FRANCS

Les mêmes, en demi-reliure, veau. — 10 francs.

1. TYNDALL. **Les glaciers et les transformations de l'eau**, avec figures. 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

MAREY. **La machine animale**, locomotion terrestre et aérienne, avec de nombreuses figures. 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

BAGEHOT. **Lois scientifiques du développement des nations** dans leurs rapports avec les principes de la sélection naturelle et de l'hérédité. 1 vol. in-8. 3e édition. 6 fr.

BAIN. **L'esprit et le corps**. 1 vol. in-8. 3e édition. 6 fr.

PETTIGREW. **La locomotion chez les animaux**, marche, natation. 1 vol. in-8, avec figures. 6 fr.

HERBERT SPENCER. **La science sociale**. 1 vol. in-8. 4e édit. 6 fr.

VAN BENEDEN. **Les commensaux et les parasites dans le règne animal.** 1 vol. in-8, avec figures. 2e édit. 6 fr.

O. SCHMIDT. **La descendance de l'homme et le darwinisme.** 1 vol. in-8, avec figures. 3e édition, 1878. 6 fr.

MAUDSLEY. **Le crime et la folie.** 1 vol. in-8. 3e édition. 6 fr.

BALFOUR STEWART. **La conservation de l'énergie,** suivie d'une étude sur la nature de la force, par *M. P. de Saint-Robert*, avec figures. 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

DRAPER. **Les conflits de la science et de la religion.** 1 vol. in-8. 5e édition, 1878. 6 fr.

SCHUTZENBERGER. **Les fermentations.** 1 vol. in-8, avec fig. 3e édition, 1878. 6 fr.

L. DUMONT. **Théorie scientifique de la sensibilité.** 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

WHITNEY. **La vie du langage.** 1 vol. in-8. 2e édit. 6 fr.

COOKE ET BERKELEY. **Les champignons.** 1 vol. in-8, avec figures. 3e édition. 6 fr.

BERNSTEIN. **Les sens.** 1 vol. in-8, avec 91 figures. 2e édit. 6 fr.

BERTHELOT. **La synthèse chimique.** 1 v. in-8. 3e éd. 1879. 6 fr.

VOGEL. **La photographie et la chimie de la lumière,** avec 95 fig. 1 vol. in-8. 2e édit. 6 fr.

LUYS. **Le cerveau et ses fonctions,** avec figures. 1 vol. in-8. 3e édition. 6 fr.

STANLEY JEVONS. **La monnaie et le mécanisme de l'échange.** 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

FUCHS. **Les volcans.** 1 vol. in-8, avec figures dans le texte et une carte en couleur. 2e édition. 6 fr.

GÉNÉRAL BRIALMONT. **Les camps retranchés et leur rôle dans la défense des États,** avec fig. dans le texte et 2 planches hors texte. 6 fr.

DE QUATREFAGES. **L'espèce humaine.** 1 vol. in-8. 4e édition, 1878. 6 fr.

BLASERNA ET HELMOLTZ. **Le son et la musique,** et *les Causes physiologiques de l'harmonie musicale*. 1 v. in-8, avec fig., 2e édit. 1879 6 fr.

ROSENTHAL. **Les nerfs et les muscles.** 1 vol. in-8, avec 75 figures. 2e édition, 1878. 6 fr.

BRUCKE ET HELMHOLTZ. **Principes scientifiques des beaux-arts,** suivis de **l'Optique et la peinture,** avec 39 figures dans le texte. 1878. 6 fr.

WURTZ. **La théorie atomique.** 1 vol. in-8. 2e édit., 1879. 6 fr.

SECCHI (le Père). **Les étoiles.** 2 vol. in-8, avec 63 fig. dans le texte et 17 pl. en noir et en couleurs tirées hors texte, 1879. 12 fr.

OUVRAGES SUR LE POINT DE PARAITRE :

JOLY. **L'homme avant les métaux.**

CHANTRES. **L'âge de bronze.**

BALBIANI. **Les infusoires.**

BROCA. **Les primates.**

É. ALGLAVE. **Les principes des constitutions politiques.**

FRIEDEL. **Les fonctions en chimie organique.**

RÉCENTES PUBLICATIONS

HISTORIQUES ET PHILOSOPHIQUES

Qui ne se trouvent pas dans les Bibliothèques.

ALAUX. **La religion progressive**. 1869. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

ARRÉAT. **Une éducation intellectuelle**. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

AUDIFFRET-PASQUIER. **Discours devant les commissions de la réorganisation de l'armée et des marchés**. In-4. 2 fr. 50

BARNI. Voy. KANT, page 3 et pages 10, 11 et 22.

BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. Voyez PHILOSOPHIE ANCIENNE, page 2.

BAUTAIN. **La philosophie morale**. 2 vol. in-8. 12 fr.

BÉNARD (Ch.). **De la Philosophie dans l'éducation classique**, 1862. 1 fort vol. in-8. 6 fr.

BÉNARD (Ch.). Voyez SCHELLING, page 3 et HEGEL, pages 3 et 4.

BERTAULD (P.-A). **Introduction à la recherche des causes premières. — De la méthode**. Tome Ier. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

BLAIZE (A.). **Des monts-de-piété** et des banques de prêts sur gages en France et dans les divers États. 2 vol. in-8. 15 fr.

BLANCHARD. **Les métamorphoses, les mœurs et les instincts des insectes**, par M. Émile BLANCHARD, de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle. 1 magnifique volume in-8 jésus, avec 160 figures intercalées dans le texte et 40 grandes planches hors texte. 2e édition, 1877. Prix, broché. 25 fr.

Relié en demi-maroquin. 30 fr.

BLANQUI. **L'éternité par les astres**, hypothèse astronomique. 1872, in-8. 2 fr.

BORÉLY (J.). **Nouveau système électoral, représentation proportionnelle de la majorité et des minorités**. 1870, 1 vol. in-18 de XVIII-194 pages. 2 fr. 50

BOUCHARDAT. **Le travail**, son influence sur la santé (conférences faites aux ouvriers). 1863. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

BOURBON DEL MONTE (François). **L'homme et les animaux**, essai de psychologie positive. 1 vol. in-8, avec 3 pl. hors texte. 5 fr.

BOURDET (Eug.). **Principe d'éducation positive**, nouvelle édition, entièrement refondue, précédée d'une préface de M. CH. ROBIN. 1 vol. in-18 (1877). 3 fr. 50

BOURDET (Eug.). **Vocabulaire des principaux termes de la philosophie positive**, avec notices biographiques appartenant au calendrier positiviste. 1 vol. in-18 (1875). 3 fr. 50

BOUTROUX. **De la contingence des lois de la nature**. In-8, 1874. 4 fr.

CADET. **Hygiène, inhumation, crémation** ou incinération des corps. 1 vol. in-18, avec figures dans le texte. 2 fr.

CARETTE (le colonel). **Études sur les temps antéhistoriques**. Première étude : *Le Langage*. 1 vol. in-8, 1878. 8 fr.

CHASLES (PHILARÈTE). **Questions du temps et problèmes d'autrefois**. Pensées sur l'histoire, la vie sociale, la littérature. 1 vol. in-18, édition de luxe. 3 fr.

CLAVEL. **La morale positive**. 1873, 1 vol. in-18. 3 fr.

CLAVEL. **Les principes au XIXe siècle.** 1 v. in-18, 1877. 1 fr.

CONTA. **Théorie du fatalisme.** 1 vol. in-18, 1877. 4 fr.

COQUEREL (Charles). **Lettres d'un marin à sa famille.** 1870, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

COQUEREL fils (Athanase). **Libres études** (religion, critique, histoire, beaux-arts). 1867, 1 vol. in-8. 5 fr.

COQUEREL fils (Athanase). **Pourquoi la France n'est-elle pas protestante?** Discours prononcé à Neuilly le 1er novembre 1866. 2e édition, in-8. 1 fr.

COQUEREL fils (Athanase). **La charité sans peur**, sermon en faveur des victimes des inondations, prêché à Paris le 18 novembre 1866. In-8. 75 c.

COQUEREL fils (Athanase). **Évangile et liberté**, discours d'ouverture des prédications protestantes libérales, prononcé le 8 avril 1868. In-8. 50 c.

COQUEREL fils (Athanase). **De l'éducation des filles**, réponse à Mgr l'évêque d'Orléans, discours prononcé le 3 mai 1868. In-8. 1 fr.

CORBON. **Le secret du peuple de Paris.** 1 vol. in-8. 5 fr.

CORMENIN (DE)- TIMON. **Pamphlets anciens et nouveaux.** Gouvernement de Louis-Philippe, République, Second Empire. 1 beau vol. in-8 cavalier. 7 fr. 50

Conférences de la Porte-Saint-Martin pendant le siége de Paris. Discours de MM. *Desmarets* et *de Pressensé*. — Discours de M. *Coquerel*, sur les moyens de faire durer la République. — Discours de M. *Le Berquier*, sur la Commune. — Discours de M. *E. Bersier*, sur la Commune. — Discours de M. *H. Cernuschi*, sur la Légion d'honneur. In-8. 1 fr. 25

Sir G. CORNEWALL LEWIS. **Quelle est la meilleure forme de gouvernement?** Ouvrage traduit de l'anglais, précédé d'une Étude sur la vie et les travaux de l'auteur, par M. Mervoyer, docteur ès lettres. 1867, 1 vol. in-8. 3 fr. 50

CORTAMBERT (Louis). **La religion du progrès.** 1874, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DAURIAC (Lionel). **Des notions de force et de matière dans les sciences de la nature.** 1 vol. in-8, 1878, 5 fr.

DAVY. **Les conventionnels de l'Eure.** Buzot, Duroy, Lindet, à travers l'histoire. 2 forts vol. in-8 (1876). 18 fr.

DELAVILLE. **Cours pratique d'arboriculture fruitière** pour la région du nord de la France, avec 269 fig. In-8. 6 fr.

DELBŒUF. **La psychologie comme science naturelle.** 1 vol. in-8, 1876. 2 fr. 50

DELEUZE. **Instruction pratique sur le magnétisme animal**, précédée d'une Notice sur la vie de l'auteur. 1853. 1 vol. in-12. 3 fr. 50

DESJARDINS. **Les jésuites et l'université devant le parlement de Paris** au XVIe siècle, 1 br. in-8 (1877). 1 fr. 25

DESTREM (J.). **Les déportations du Consulat.** 1 br. in-8. 1 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **De la nature humaine.** 1868, 1 v. in-8. 5 fr.

DOLLFUS (Ch.). **Lettres philosophiques.** 3e édition. 1869, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **Considérations sur l'histoire.** Le monde antique. 1872, 1 vol. in-8. 7 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **L'âme dans les phénomènes de conscience.** 1 vol. in-18 (1876). 3 fr.

DUBOST (Antonin). **Des conditions de gouvernement en France.** 1 vol. in-8 (1875). 7 fr. 50

DUFAY. **Études sur la Destinée**, 1 vol. in-18, 1876. 3 fr.

DUMONT (Léon). **Le sentiment du gracieux.** 1 vol. in-8. 3 fr.

DUMONT (Léon). **Des causes du rire.** 1 vol. in-8. 2 fr.

DUMONT (Léon). Voyez pages 4, 7 et 12.

DU POTET. **Manuel de l'étudiant magnétiseur.** Nouvelle édition. 1868, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DU POTET. **Traité complet de magnétisme**, cours en douze leçons. 1878, 4e édition, 1 vol. in-8 de 634 pages. 8 fr.

DUPUY (Paul). **Études politiques**, 1874. 1 v. in-8. 3 fr. 50

DUVAL-JOUVE. **Traité de Logique**, 1855. 1 vol. in-8. 6 fr.

Éléments de science sociale. Religion physique, sexuelle et naturelle. 1 vol. in-18. 3e édit., 1877. 3 fr. 50

ÉLIPHAS LÉVI. **Dogme et rituel de la haute magie.** 1861, 2e édit., 2 vol. in-8, avec 24 fig. 18 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **Histoire de la magie**, 1860, 1 vol. in-8, avec 90 fig. 12 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **La science des esprits**, révélation du dogme secret des Kabbalistes, esprit occulte de l'Évangile, appréciation des doctrines et des phénomènes spirites. 1865, 1 v. in-8. 7 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **Clef des grands mystères**, suivant Hénoch, Abraham, Hermès Trismégiste et Salomon. 1861, 1 vol. in-8, avec 20 planches. 12 fr.

ELIPHAL-LEVI. **Philosophie occulte.** Fables et symboles, avec leur explication. in-8, 1863. 7 fr.

EVANS (John). **Les âges de la pierre**, 1 beau volume grand in-8, avec 467 fig. dans le texte, trad. par M. Ed. BARBIER. 1878. 15 fr.

En demi-reliure. 18 fr.

FABRE (Joseph). **Histoire de la philosophie.** Première partie : Antiquité et moyen âge. 1 v. in-12, 1877. 3 fr. 50

Deuxième partie : Renaissance et temps modernes. (*Sous presse.*)

FAU. **Anatomie des formes du corps humain**, à l'usage des peintres et des sculpteurs. 1866, 1 vol. in-8 et atlas de 25 planches. 2e édition. Prix, fig. noires. 20 fr.; fig. coloriées. 35 fr.

FAUCONNIER. **La question sociale**, in-18, 1878. 3 fr. 50

FERBUS (N.). **La science positive du bonheur.** 1 v. in-18. 3 fr.

FERRIER (David). **Les fonctions du cerveau.** 1 vol. in-8, traduit de l'anglais. 1878, avec fig. 10 fr.

FERRON (de). **Théorie du progrès**, 2 vol. in-18. 7 fr.

FERRIÈRE (EM.). **Le darwinisme.** 1872, 1 v. in-18. 4 fr. 50

FONCIN. **Essai sur le ministère de Turgot.** 1 vol. grand in-8 (1876). 8 fr.

FOUCHER DU CAREIL. Voyez LEIBNITZ, p. 2

FOUILLÉE. Voyez p. 2 et 9.

FOX (W.-J.). **Des idées religieuses.** 15 conférences traduites de l'anglais. 1 vol. in-12. 1876. 3 fr.

FRÉDÉRIQ. **Hygiène populaire.** 1 vol. in-12, 1875. 4 fr.

GASTINEAU. **Voltaire en exil.** 1 vol. in-18. 3 fr.

GÉRARD (Jules). **Maine de Biran, essai sur sa philosophie.** 1 fort vol. in-8. 1876. 10 fr.

GOUET (AMÉDÉE). **Histoire nationale de France**, d'après des documents nouveaux.

Tome I. Gaulois et Francks. — Tome II. Temps féodaux. — Tome III. Tiers état. — Tome IV. Guerre des princes. — Tome V. Renaissance. — Tome VI. Réforme. — Tome VII. Guerres de religion. (*Sous presse.*) Prix de chaque vol. in-8. 5 fr.

GUICHARD (Victor). **La liberté de penser**, fin du pouvoir spirituel. 1 vol. in-18, 2e édition, 1878. 3 fr. 50

GUILLAUME (de Moissey). **Nouveau traité des sensations.** 2 vol. in-8 (1876). 15 fr.

HERZEN. **Œuvres complètes.** Tome Ier. *Récits et nouvelles.* 1874, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

HERZEN. **De l'autre Rive.** 4e édition, traduit du russe par M. Herzen fils. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

HERZEN. **Lettres de France et d'Italie.** 1871, in-18. 3 fr. 50

ISSAURAT. **Moments perdus de Pierre-Jean**, observations, pensées, 1868, 1 vol. in-18. 3 fr.

ISSAURAT. **Les alarmes d'un père de famille**, suscitées, expliquées, justifiées et confirmées par lesdits faits et gestes de Mgr Dupanloup et autres. 1868, in-8. 1 fr.

JANET (Paul). Voyez pages 2, 4, 6, 9 et 11.

JOZON (Paul). **Des principes de l'écriture phonétique** et des moyens d'arriver à une orthographe rationnelle et à une écriture universelle. 1 vol. in-18. 1877. 3 fr. 50

LABORDE. **Les hommes et les actes de l'insurrection de Paris** devant la psychologie morbide. Lettres à M. le docteur Moreau (de Tours). 1 vol. in-18. 2 fr. 50

LACHELIER. **Le fondement de l'induction.** 1 vol. in-8. 3 fr. 50

LACOMBE. **Mes droits.** 1869, 1 vol. in-12. 2 fr. 50

LAMBERT. **Hygiène de l'Égypte.** 1873, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

LANGLOIS. **L'homme et la Révolution.** Huit études dédiées à P.-J. Proudhon. 1867. 2 vol. in-18. 7 fr.

LAUSSEDAT. **La Suisse.** Études médicales et sociales. 2e édit., 1875 1 vol. in-18. 3 fr. 50

LAVELEYE (Em. de). **De l'avenir des peuples catholiques.** 1 brochure in-8. 21e édit. 1876. 25 c.

LAVELEYE (Em. de). Voy. pages 7 et 9.

LAVERGNE (Bernard). **L'ultramontanisme et l'État.** 1 vol. in-8 (1875). 1 fr. 50

LE BERQUIER. **Le barreau moderne.** 1871, 2e édition, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

LEDRU (Alphonse). **Organisation, attributions et responsabilité des conseils de surveillance des sociétés en commandite par actions** (loi du 24 juillet 1867). 1 vol. grand in-8 (1876). 3 fr. 50

LEDRU (Alphonse). **Des publicains et des Sociétés vectigaliennes.** 1 vol. grand in-8 (1876). 3 fr.

LEMER (Julien). **Dossier des jésuites et des libertés de l'Église gallicane.** 1 vol. in-18 (1877). 3 fr. 50

LITTRÉ. **Fragments de philosophie.** 1 vol. in-8. 1876. 8 fr.

LITTRÉ. **Application de la philosophie positive** au gouvernement des Sociétés. In-8. 3 fr. 50

LORAIN (P.). **Jenner et la vaccine.** Conférence historique. 1870, broch. in-8 de 48 pages. 1 fr. 50

LORAIN (P.). **L'assistance publique.** 1871, in-4 de 56 p. 1 fr.

LUBBOCK (sir John). **L'homme préhistorique**, étudié d'après les

monuments et les costumes retrouvés dans les différents pays de l'Europe, suivi d'une Description comparée des mœurs des sauvages modernes, traduit de l'anglais par M. Ed. BARBIER, 526 figures intercalées dans le texte. 1876, 2e édition, considérablement augmentée, suivie d'une conférence de M. P. BROCA sur *les Troglodytes de la Vezère*. 1 beau vol. in-8, br. 15 fr.
Cart. riche, doré sur tranche. 18 fr.

LUBBOCK (sir John). **Les origines de la civilisation.** État primitif de l'homme et mœurs des sauvages modernes. 1877, 1 vol. grand in-8 avec figures et planches hors texte. Traduit de l'anglais par M. Ed. BARBIER. 2e édition. 1877. 15 fr.
Relié en demi-maroquin avec nerfs. 18 fr.

MAGY. **De la science et de la nature**, essai de philosophie première. 1 vol. in-8. 6 fr.

MARAIS (Aug.). **Garibaldi et l'armée des Vosges.** 1872, 1 vol. in-18. 1 fr. 50

MENIÈRE. **Cicéron médecin**, étude médico-littéraire. 1862, 1 vol. in-18. 4 fr. 50

MENIÈRE. **Les consultations de madame de Sévigné**, étude médico-littéraire. 1864, 1 vol. in-8. 3 fr.

MESMER. **Mémoires et aphorismes**, suivi des procédés de d'Eslon. Nouvelle édition, avec des notes, par J.-J.-A. RICARD. 1846, in-18. 2 fr. 50

MICHAUT (N.). **De l'imagination.** Études psychologiques. 1 vol. in-8 (1876). 5 fr.

MILSAND. **Les études classiques** et l'enseignement public. 1873, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

MILSAND. **Le code et la liberté.** 1865, in-8. 2 fr.

MIRON. **De la séparation du temporel et du spirituel.** 1866, in-8. 3 fr. 50

MORIN. **Du magnétisme et des sciences occultes.** 1860, 1 vol. in-8. 6 fr.

MORIN (Frédéric). **Politique et philosophie**, précédé d'une introduction de M. JULES SIMON. 1 vol. in-18. 1876. 3 fr. 50

MUNARET. **Le médecin des villes et des campagnes.** 4e édition, 1862, 1 vol. grand in-18. 4 fr. 50

NOLEN (D.). **La critique de Kant et la métaphysique de Leibniz**, histoire et théorie de leurs rapports. 1 volume in-8 (1875). 6 fr.

NOURRISSON. **Essai sur la philosophie de Bossuet.** 1 vol. in-8. 4 fr.

OGER. **Les Bonaparte** et les frontières de la France. In-18. 50 c.

OGER **La République.** 1871, brochure in-8. 50 c.

OLLÉ-LAPRUNE. **La philosophie de Malebranche.** 2 vol. in-8. 16 fr.

PARIS (comte de). **Les associations ouvrières en Angleterre** (trades-unions). 1869, 1 vol. gr. in-8. 2 fr. 50
Édition sur papier de Chine : Broché. 12 fr.
— Reliure de luxe. 20 fr.

PELLETAN (Eugène). Voyez pages 22 et 25.

PENJON. **Berkeley**, sa vie et ses œuvres. In-8, 1878. 7 fr. 50

PEREZ (Bernard). **Les trois premières années de l'enfant**, étude de psychologie expérimentale. 1878, 1 vol. 3 fr. 50

PETROZ (P.). **L'art et la critique en France** depuis 1822. 1 vol. in-18. 1875. 3 fr. 50

POEY (André). **Le positivisme.** 1 fort vol. in-12 (1876). 4 fr. 50

PUISSANT (Adolphe). **Erreurs et préjugés populaires.** 1873, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

Recrutement des armées de terre et de mer, loi de 1872. 1 vol. in-4. 12 fr.

Réorganisation des armées active et territoriale, lois de 1873-1875. 1 vol. in-4. 18 fr.

REYMOND (William). **Histoire de l'art.** 1874, 1 vol. in-8. 5 fr.

RIBOT (Paul). **Matérialisme et spiritualisme.** 1873, in-8. 6 fr.

SALETTA. **Principe de logique positive**, ou traité de scepticisme positif. Première partie (de la connaissance en général). 1 vol. gr. in-8. 3 fr. 50

SIEGFRIED (Jules). **La misère, son histoire, ses causes, ses remèdes.** 1 vol. grand in-18 (1877). 3 fr.

SIÈREBOIS. **Autopsie de l'âme.** Identité du matérialisme et du vrai spiritualisme. 2e édit. 1873, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

SIÈREBOIS. **La morale** fouillée dans ses fondements. Essai d'anthropodicée. 1867, 1 vol. in-8. 6 fr.

SIÈREBOIS. **Psychologie réaliste.** Étude sur les éléments réels de l'âme et de la pensée. 1 vol. in-18 (1876). 2 fr. 50

SMEE (A.). **Mon jardin**, géologie, botanique, histoire naturelle. 1876, 1 magnifique vol. gr. in-8, orné de 1300 fig. et 52 pl. hors texte, traduit de l'anglais par M. Barbier. 1876. Broché. 15 fr.
Cartonnage riche, doré sur tranches. 20 fr.

SOREL (Albert). **Le traité de Paris du 20 novembre 1815.** 1873, 1 vol. in-8. 4 fr. 50

THULIÉ. **La folie et la loi.** 1867, 2e édit., 1 vol. in-8. 3 fr. 50

THULIÉ. **La manie raisonnante du docteur Campagne.** 1870, broch. in-8 de 132 pages. 2 fr.

TIBERGHIEN. **Les commandements de l'humanité.** 1872, 1 vol. in-18. 3 fr.

TIBERGHIEN. **Enseignement et philosophie.** In-18. 4 fr.

TISSANDIER. **Études de Théodicée.** 1869, in-8 de 270 p. 4 fr.

TISSOT. **Principes de morale**, leur caractère rationnel et universel, leur application. Couronné par l'Institut. In-8. 6 fr.

TISSOT. Voyez Kant, page 3.

VACHEROT. Voyez p. 2 et 7.

VAN DER REST. **Platon et Aristote.** Essai sur les commencements de la science politique. 1 fort vol. in-8 (1876). 10 fr.

VÉRA. **Strauss. L'ancienne et la nouvelle foi.** 1873, in-8. 6 fr.

VÉRA. **Cavour et l'Église libre dans l'État libre.** 1874, in-8. 3 fr. 50

VÉRA. **L'Hegélianisme et la philosophie.** 1 vol. in-18. 1861. 3 fr. 50

VÉRA. **Mélanges philosophiques.** 1 vol. in-8, 1862. 5 fr.

VÉRA. **Platonis, Aristotelis et Hegelii de medio termino doctrina.** 1 vol. in-8. 1845. 1 fr. 50

VILLIAUMÉ. **La politique moderne**, traité complet de politique. 1873, 1 beau vol. in-8. 6 fr.

WEBER. **Histoire de la philosophie européenne.** 1878, 1 vol. in-8. 2e édition. 10 fr.

YUNG (Eugène). **Henri IV, écrivain.** 1 vol. in-8. 1855. 5 fr.

ZIMMERMANN. **De la solitude.** In-8. 3 fr. 50

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE SUR LES ACTES DU GOUVERNEMENT

DE LA DÉFENSE NATIONALE

DÉPOSITIONS DES TÉMOINS :

TOME PREMIER. Dépositions de MM. Thiers, maréchal Mac-Mahon, maréchal Le Bœuf, Bonedetti, duc de Gramont, de Talhouët, amiral Rigault de Genouilly, baron Jérôme David, général de Palikao, Jules Brame, Dréolle, etc.

TOME II. Dépositions de MM. de Chaudordy, Laurier, Cresson, Dréo, Ranc, Rampont, Stoenackers, Fernique, Robert, Schneider, Buffet, Lebreton et Hébert, Bollangé, colonel Alavoine, Gervais, Béchorelle, Robin, Mullor, Boutefoy, Meyer, Clément et Simonneau, Fontaine, Jacob, Lemaire, Petotin, Guyot-Montpayroux, général Soumain, de Legge, colonel Vabre, de Crisenoy, colonel Ibos, etc.

TOME III. Dépositions militaires de MM. de Freycinet, de Serres, le général Lefort, le général Ducrot, le général Vinoy, le lieutenant de vaisseau Farcy, le commandant Amet, l'amiral Pothuau, Jean Brunet, le général de Beaufort-d'Hautpoul, le général de Valdan, le général d'Aurelle de Paladines, le général Chanzy, le général Martin des Pallières, le général de Sonis, etc.

TOME IV. Dépositions de MM. le général Bordone, Mathieu, de Laborie, Luce-Villiard, Castillon, Dehusschère, Darcy, Chenet, de La Taille, Baillehache, de Grancey, L'Hermite, Pradier, Middleton, Frédéric Morin, Thoyot, le maréchal Bazaine, le général Boyer, le maréchal Canrobert, etc. Annexe à la déposition de M. Testelin note de M. le colonel Denfert, note de la Commission, etc.

TOME V. Dépositions complémentaires et réclamations. — Rapports de la préfecture de police en 1870-1871. — Circulaires, proclamations et bulletins du Gouvernement de la Défense nationale. — Suspension du tribunal de la Rochelle ; rapport de M. de La Borderie ; dépositions.

ANNEXE AU TOME V. Deuxieme déposition de M. Cresson. Événements de Nîmes, affaire d'Aïn Yagout. — Réclamations de MM. le général Bellot et Engelhart. — Note de la Commission d'enquête (1 fr.).

RAPPORTS :

TOME PREMIER. M. *Chaper*, les procès-verbaux des séances du Gouvernement de la Défense nationale. — M. *de Sugny*, les événements de Lyon sous le Gouv. de la Défense nat. — M. *de Rességuier*, les actes du Gouv. de la Défense nat. dans le sud-ouest de la France.

TOME II. M. *Saint-Marc Girardin*, la chute du second Empire. — M. *de Sugny*, les événements de Marseille sous le Gouv. de la Défense nat.

TOME III. M. *le comte Daru*, la politique du Gouvernement de la Défense nationale à Paris.

TOME IV. M. *Chaper*, de la Défense nat. au point de vue militaire à Paris.

TOME V. *Boreau-Lajanadie*, l'emprunt Morgan. — M. *de la Borderie*, le camp de Conlie et l'armée de Bretagne. — M. *de la Sicotière*, l'affaire de Dreux.

TOME VI. M. *de Rainneville*, les actes diplomatiques du Gouv. de la Défense nat. — M. *A. Lallié*, les postes et les télégraphes pendant la guerre. — M. *Delsol*. la ligne du Sud-Ouest. — M. *Perrot*, la défense en province. (1re *partie*.)

TOME VII. M. *Perrot*, les actes militaires du Gouv. la Défense nat. en province (2e *partie* : Expédition de l'Est).

TOME VIII. M. *de la Sicotière*, sur l'Algérie.

TOME IX. Algérie, dépositions des témoins. Table générale et analytique des dépositions des témoins avec renvoi aux rapports (10 fr.).

TOME X. M. *Boreau-Lajanadie*, le Gouvernement de la Défense nationale à Tours et à Bordeaux. (5 fr.).

PIÈCES JUSTIFICATIVES :

TOME PREMIER. Dépêches télégraphiques officielles, première partie.

TOME DEUXIÈME. Dépêches télégraphiques officielles, deuxième partie. — Pièces justificatives du rapport de M. Saint-Marc Girardin.

PRIX DE CHAQUE VOLUME. . . . . **15** fr.

PRIX DE L'ENQUÊTE COMPLÈTE EN 18 VOLUMES. . . . **241** fr.

Rapports sur les actes du Gouvernement de la Défense nationale, se vendant séparément :

DE RESSÉGUIER. — Toulouse sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 2 fr. 50
SAINT-MARC GIRARDIN. — La chute du second Empire. In-4. 4 fr. 50
Pièces justificatives du rapport de M. Saint-Marc Girardin. 1 vol. in-4. 5 fr.
DE SUGNY. — Marseille sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 10 fr.
DE SUGNY. — Lyon sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 7 fr.
DARU. — La politique du Gouv. de la Défense nat. à Paris. In-4. 15 fr.
CHAPER. — Le Gouv. de la Défense à Paris au point de vue militaire. In-4. 15 fr.
CHAPER. — Procès-verbaux des séances du Gouv. de la Défense nat. In-4. 5 fr.
BOREAU-LAJANADIE. — L'emprunt Morgan. In-4. 4 fr. 50
DE LA BORDERIE. — Le camp de Conlie et l'armée de Bretagne. In-4. 10 fr.
DE LA SICOTIÈRE. — L'affaire de Dreux. In-4. 2 fr. 50
DE LA SICOTIÈRE. — L'Algérie sous le Gouvernement de la Défense nationale. 2 vol. in-4. 22 fr.
DE RAINNEVILLE. Actes diplomatiques du Gouv. de la Défense nat. 1 vol. in-4. 3 fr. 50
LALLIÉ. Les postes et les télégraphes pendant la guerre. 1 vol. in-4. 1 fr. 50
DELSOL. La ligue du Sud-Ouest. 1 vol. in-4. 1 fr. 50
PERROT. Le Gouvernement de la Défense nationale en province. 2 vol. in-4. 25 fr.
BOREAU-LAJANADIE. Rapport sur les actes de la Délégation du Gouvernement de la Défense nationale à Tours et à Bordeaux. 1 vol. in 4. 5 fr.
Dépêches télégraphiques officielles. 2 vol. in-4. 25 fr.
Procès-verbaux de la Commune. 1 vol. in-4. 5 fr.
Table générale et analytique des dépositions des témoins. 1 vol. in-4. 3 fr. 50

LES ACTES DU GOUVERNEMENT

DE LA

DÉFENSE NATIONALE

(DU 4 SEPTEMBRE 1870 AU 8 FÉVRIER 1871)

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE FAITE PAR L'ASSEMBLÉE NATIONALE
RAPPORTS DE LA COMMISSION ET DES SOUS-COMMISSIONS
TÉLÉGRAMMES
PIÈCES DIVERSES — DÉPOSITIONS DES TÉMOINS — PIÈCES JUSTIFICATIVES
TABLES ANALYTIQUE, GÉNÉRALE ET NOMINATIVE

7 forts volumes in-4. — Chaque volume séparément 16 fr.

L'ouvrage complet en 7 volumes : 112 fr.

Cette édition populaire réunit, en sept volumes avec une Table analytique par volume, tous les documents distribués à l'Assemblée nationale. — Une Table générale et nominative termine le 7e volume.

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE

SUR

L'INSURRECTION DU 18 MARS

1° RAPPORTS. — 2° DÉPOSITIONS de MM. Thiers, maréchal Mac-Mahon, général Trochu, J. Favre, Ernest Picard, J. Ferry, général Le Flô, général Vinoy, colonel Lambert, colonel Gaillard, général Appert, Floquet, général Cremer, amiral Saisset, Schœlcher, amiral Pothuau, colonel Langlois, etc. — 3° PIÈCES JUSTIFICATIVES

1 vol. grand in-4°. — Prix : **16** fr.

COLLECTION ELZÉVIRIENNE

MAZZINI. **Lettres de Joseph Mazzini** à Daniel Stern (1864-1872), avec une lettre autographiée. 3 fr. 50

MAX MULLER. **Amour allemand**, traduit de l'allemand. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

CORLIEU (le Dr). **La mort des rois de France** depuis François Ier jusqu'à la Révolution française, études médicales et historiques, , 1 vol. in-18. 3 fr. 50

CLAMAGERAN. **L'Algérie**, impressions de voyage. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

STUART MILL (J.) **La République de 1848**, traduit de l'anglais, avec préface par M. SADI CARNOT, 1 vol. in-18 (1875). 3 fr. 50

RIBERT (Léonce). **Esprit de la Constitution** du 25 février 1875. 1 vol. in-18, 3 fr. 50

NOEL (E.). **Mémoires d'un imbécile**, précédé d'une préface de *M. Littré*. 1 vol. in-18, 2e édition (1876). 3 fr. 50

PELLETAN (Eug.). **Jarousseau, le Pasteur du désert**. 1 vol. in-18 (1877). Ouvrage couronné par l'Académie française. 3 fr. 50

PELLETAN (Eug.). **Élisée, voyage d'un homme à la recherche de lui-même**, 1 vol. in-18 (1877). 3 fr. 50

PELLETAN (Eug.). **Un roi philosophe, Frédéric le Grand.** 1 vol. in-18 (1878). 3 fr. 50

BIBLIOTHÈQUE POPULAIRE

BARNI (Jules). **Napoléon Ier**, 1 vol. in-18. 1 fr.

BARNI (Jules). **Manuel républicain**, 1 vol. in-18. 1 fr.

MARAIS (Aug.). **Garibaldi et l'armée des Vosges**. 1 vol. in-18. 1 fr. 50

FRIBOURG (E.). **Le paupérisme parisien**, ses progrès depuis vingt-cinq ans. 1 fr. 25

LOURDAU (E.). **Le sénat et la magistrature** dans la démocratie. 1 vol. in-18 (1878). 3 fr. 50

ÉTUDES CONTEMPORAINES

BOUILLET (Ad.). **Les bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

BOUILLET (Ad.). **Les bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**. Types nouveaux et inédits. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

BOUILLET (Ad.). **Les Bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**. L'arrière-ban de l'ordre moral. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

VALMONT (V.). **L'espion prussien**, roman anglais, traduit par M. J. DUBRISAY. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

BOURLOTON (Edg.) et ROBERT (Edmond). **La Commune et ses idées à travers l'histoire**. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

CHASSERIAU (Jean). **Du principe autoritaire et du principe rationnel**. 1873. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

NAQUET (Alfred). **La République radicale**. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

ROBERT (Edmond). **Les domestiques** 1 vol. in-18 (1875). 2 fr. 50

ŒUVRES

DE

EDGAR QUINET

Chaque volume se vend séparément

Édition in-8 .... 6 fr. | Édition in-18..... 3 fr. 50

I. — Génie des Religions. — De l'origine des Dieux. (Nouvelle édition.)
II. — Les Jésuites. — L'Ultramontanisme. — Introduction à la Philosophie de l'histoire de l'Humanité. (Nouvelle édition, avec préface inédite).
III. — Le Christianisme et la Révolution française. Examen de la Vie de Jésus-Christ, par STRAUSS. — Philosophie de l'histoire de France. (Nouvelle édition.)
IV. — Les Révolutions d'Italie. (Nouvelle édition.)
V. — Marnix de Sainte-Aldegonde. — La Grèce moderne et ses rapports avec l'Antiquité.
VI. — Les Romains. — Allemagne et Italie. — Mélanges.
VII. — Ashavérus. — Les Tablettes du Juif errant.
VIII. — Prométhée. — Les Esclaves.
IX. — Mes Vacances en Espagne. — De l'Histoire de la Poésie. — Des Epopées françaises inédites du XIIe siècle.
X. — Histoire de mes idées.
XI. — L'Enseignement du peuple. — La Révolution religieuse au XIXe siècle. — La Croisade romaine. — Le Panthéon. — Plébiscite et Concile. — Aux Paysans.

Viennent de paraître :

Correspondance. Lettres à sa mère. 2 vol. in-18.... 7 »
Les mêmes. 2 vol. in-8.......................... 12 »
La révolution. 3 vol. in-18...................... 10 50
La campagne de 1815. 1 vol. in-18.............. 3 50
Merlin, l'enchanteur, avec une préface nouvelle, notes et commentaires, 1 vol. in-18. 7 fr.
Ou 2 vol. in-8. 12 fr.

LOUIS BLANC

HISTOIRE DE DIX ANS

(1830-1840)

12e ÉDITION.

5 beaux volumes in-8............... 25 fr.

Chaque volume se vend séparément, 5 *fr.*

ÉLIAS REGNAULT

HISTOIRE DE HUIT ANS

(1840-1848)

4e ÉDITION.

3 beaux vol. in-8........... 15 fr.

Chaque volume se vend séparément.......... 5 fr.

L'*Histoire de Dix ans* et l'*Histoire de Huit ans* réunies comprennent : l'Histoire de la Révolution de 1830 et le règne de Louis-Philippe Ier jusqu'à la Révolution de 1848.

BIBLIOTHÈQUE UTILE

LISTE DES OUVRAGES PAR ORDRE D'APPARITION

Le vol. de 190 p., br. 60 cent. — Cart. à l'ang. 1 fr.

I. — **Morand**. Introduction à l'étude des Sciences physiques.
II. — **Cruveilhier**. Hygiène générale. 4e édition.
III. — **Corbon**. De l'enseignement professionnel. 2e édition.
IV. — **L. Pichat**. L'Art et les Artistes en France. 3e édition.
V. — **Buchez**. Les Mérovingiens. 3e édition.
VI. — **Buchez**. Les Carlovingiens.
VII. — **F. Morin**. La France au moyen âge. 3e édition.
VIII. — **Bastide**. Luttes religieuses des premiers siècles. 3e éd.
IX. — **Bastide**. Les guerres de la Réforme. 3e édition.
X. — **E. Pelletan**. Décadence de la monarchie française. 4e éd.
XI. — **L. Brothier**. Histoire de la Terre. 4e édition.
XII. — **Sanson**. Principaux faits de la Chimie. 3e édition.
XIII. — **Turck**. Médecine populaire. 4e édition.
XIV. — **Morin**. Résumé populaire du Code civil. 2e édition.
XV. — **Zaborowski**. L'homme préhistorique.
XVI. — **A. Ott**. L'Inde et la Chine.
XVII. — **Catalan**. Notions d'Astronomie. 2e édition.
XVIII. — **Cristal**. Les Délassements du Travail.
XIX. — **Victor Meunier**. Philosophie zoologique.
XX. — **G. Jourdan**. La justice criminelle en France. 2e édition.
XXI. — **Ch. Rolland**. Histoire de la maison d'Autriche.
XXII. — **E. Despois**. Révolution d'Angleterre. 2e édition.
XXIII. — **B. Gastineau**. Génie de la Science et de l'Industrie.
XXIV. — **H. Leneveux**. Le Budget du foyer. Economie domestique.
XXV. — **L. Combes**. La Grèce ancienne.
XXVI. — **Fréd. Lock**. Histoire de la Restauration. 2e édition.
XXVII. — **L. Brothier**. Histoire populaire de la philosophie. 2e édition.
XXVIII. — **E. Margollé**. Les phénomènes de la Mer. 3e édition.
XXIX. — **L. Collas**. Histoire de l'Empire ottoman.
XXX. — **Zurcher**. Les Phénomènes de l'atmosphère. 3e édition.
XXXI. — **E. Raymond**. L'Espagne et le Portugal.
XXXII. — **Eugène Noël**. Voltaire et Rousseau. 2e édition.
XXXIII. — **A. Ott**. L'Asie occidentale et l'Egypte.
XXXIV. — **Ch. Richard**. Origine et fin des Mondes. 3e édition.
XXXV. — **Enfantin**. La Vie éternelle. 2e édition.
XXXVI. — **L. Brothier**. Causeries sur la mécanique.
XXXVII. — **Alfred Doneaud**. Histoire de la Marine française.
XXXVIII. — **Fréd. Lock**. Jeanne d'Arc.
XXXIX. — **Carnot**. Révolution française. — Période de création (1789-1792).
XL. — **Carnot**. Révolution française. — Période de conservation (1792-1804).
XLI. — **Zurcher** et **Margollé**. Télescope et Microscope.
XLII. — **Blerzy**. Torrents, Fleuves et Canaux de la France.
XLIII. — **P. Secchi, Wolf, Briot et Delaunay**. Le Soleil, les Étoiles et les Comètes.
XLIV. — **Stanley Jevons**. L'Économie politique, trad. de l'anglais par M. H. Gravoz.
XLV. — **Em. Ferrière**. Le Darwinisme.
XLVI. — **H. Leneveux**. Paris municipal.
XLVII. — **Boillot**. Les Entretiens de Fontenelle sur la pluralité des mondes, mis au courant de la science

BIBLIOTHÈQUE UTILE

LISTE DES OUVRAGES PAR ORDRE DE MATIÈRES

I. — HISTOIRE DE FRANCE

Buchez. Les Mérovingiens.
Buchez. Les Carlovingiens.
J. Bastide. Luttes religieuses des premiers siècles.
J. Bastide. Les Guerres de la Réforme.
F. Morin. La France au Moyen âge.
Fréd. Lock. Jeanne d'Arc.
Eug. Pelletan. Décadence de la monarchie française.
Carnot. La Révolution française, 2 vol.
Fréd. Lock. Histoire de la Restauration.
Alf. Doneaud. Histoire de la marine française.

II. — PAYS ÉTRANGERS.

E. Raymond. L'Espagne et le Portugal.
L. Collas. Histoire de l'empire ottoman.
L. Combes. La Grèce ancienne.
A. Ott. L'Asie occidentale et l'Egypte.
A. Ott. L'Inde et la Chine.
Ch. Rolland. Histoire de la maison d'Autriche.
Eug. Despois. Les Révolutions d'Angleterre.

III. — PHILOSOPHIE.

Enfantin. La Vie éternelle.
Eug. Noël. Voltaire et Rousseau.
Léon Brothier. Histoire populaire de la philosophie.
Victor Meunier La Philosophie zoologique.

IV. — DROIT.

Morin. La Loi civile en France.
G. Jourdan. La Justice criminelle en France.

V. — SCIENCES.

Benj. Gastineau. Le Génie de la science.
Zurcher et **Margollé**. Télescope et Microscope.
Zurcher. Les Phénomènes de l'atmosphère.
Morand. Introduction à l'étude des sciences physiques.
Cruveilhier. Hygiène générale.
Brothier. Causeries sur la mécanique.
Brothier. Histoire de la terre.
Sanson. Principaux faits de la chimie.
Turck. Médecine populaire.
Catalan. Notions d'astronomie.
E. Margollé. Les Phénomènes de la mer.
Ch. Richard. Origines et Fins des mondes.
Zaborowski. L'Homme préhistorique.
H. Blerzy. Torrents, Fleuves et Canaux de la France.
P. Secchi, Wolf et **Briot**. Le Soleil, les Étoiles et les Comètes.
Em. Ferrière. Le Darwinisme.
Boillot. Les Entretiens de Fontenelle sur la pluralité des mondes.

VI. — ENSEIGNEMENT. — ÉCONOMIE POLITIQUE. — ARTS.

Corbon. L'Enseignement professionnel.
Cristal. Les Délassements du travail.
H. Leneveux. Le Budget du foyer.
H. Leneveux. Paris Municipal.
Laurent Pichat. L'Art et les Artistes en France.
Stanley Jevons. L'Economie politique, traduit de l'anglais par H. Gravez.

REVUE **Politique et Littéraire** (Revue des cours littéraires, 2e série.)	REVUE **Scientifique** (Revue des cours scientifiques, 2e série.)

Directeurs : MM. Eug. YUNG et Ém. ALGLAVE

La septième année de la **Revue des Cours littéraires** et de la **Revue des Cours scientifiques**, terminée à la fin de juin 1871, clôt la première série de cette publication.

La deuxième série a commencé le 1er juillet 1871, et depuis cette époque chacune des années de la collection commence à cette date. Des modifications importantes ont été introduites dans ces deux publications.

REVUE POLITIQUE ET LITTÉRAIRE

La *Revue politique* continue à donner une place aussi large à la littérature, à l'histoire, à la philosophie, etc., mais elle a agrandi son cadre, afin de pouvoir aborder en même temps la politique et les questions sociales. En conséquence, elle a augmenté de moitié le nombre des colonnes de chaque numéro (48 colonnes au lieu de 32).

Chacun des numéros, paraissant le samedi, contient régulièrement :

Une *Semaine politique* et une *Causerie politique*, où sont appréciés, à un point de vue plus général que ne peuvent le faire les journaux quotidiens, les faits qui se produisent dans la politique intérieure de la France, discussions de l'Assemblée, etc.

Une *Causerie littéraire* où sont annoncés, analysés et jugés les ouvrages récemment parus : livres, brochures, pièces de théâtre importantes, etc.

Tous les mois la *Revue politique* publie un *Bulletin géographique* qui expose les découvertes les plus récentes et apprécie les ouvrages géographiques nouveaux de la France et de l'étranger. Nous n'avons pas besoin d'insister sur l'importance extrême qu'a prise la géographie depuis que les Allemands en ont fait un instrument de conquête et de domination.

De temps en temps une *Revue diplomatique* explique, au point de vue français, les événements importants survenus dans les autres pays.

On accusait avec raison les Français de ne pas observer avec assez d'attention ce qui se passe à l'étranger. La *Revue* remédie à ce défaut. Elle analyse et traduit les livres, articles, discours ou conférences qui ont pour auteurs les hommes les plus émiuents des divers pays.

Comme au temps où ce recueil s'appelait *la Revue des cours littéraires* (1864-1870), il continue à publier les principales leçons du Collége de France, de la Sorbonne et des Facultés des départements.

Les ouvrages importants sont analysés, avec citations et extraits, dès le lendemain de leur apparition. En outre, la *Revue politique* publie des articles spéciaux sur toute question que recommandent à l'attention des lecteurs, soit un intérêt public, soit des recherches nouvelles.

Parmi les collaborateurs nous citerons :

Articles politiques. — MM. de Pressensé, Ch. Bigot, Anat. Dunoyer, Anatole Leroy-Beaulieu, Clamageran.

Diplomatie et pays étrangers. — MM. Van den Berg, Albert Sorel, Reynald, Léo Quesnel, Louis Leger, Jezierski.

Philosophie. — MM. Janet, Caro, Ch. Lévêque, Véra, Th. Ribot, E. Boutroux, Nolen, Huxley.

Morale. — MM. Ad. Franck, Laboulaye, Legouvé, Bluntschli.

Philologie et archéologie. — MM. Max Müller, Eugène Benoist, L. Havet, E. Ritter, Maspéro, George Smith.

Littérature ancienne. — MM. Egger, Havet, George Perrot, Gaston Boissier, Geffroy.

Littérature française. — MM. Ch. Nisard, Lenient, Édouard Fournier, Bersier, Gidel, Jules Claretie, Paul Albert.

Littérature étrangère. — MM. Mézières, Büchner, P. Stapfer.

Histoire. — MM. Alf. Maury, Littré, Alf. Rambaud, G. Monod.

Géographie, *Economie politique.* — MM. Levasseur, Himly, Vidal-Lablache, Gaidoz, Alglave.

Instruction publique. — Madame C. Coignet, MM. Buisson, Em. Beaussire.

Beaux-arts. — MM. Gebhart, Justi, Schnaase, Vischer, Ch. Bigot.

Critique littéraire. — MM. Maxime Gaucher, Paul Albert.

Notes et impressions. — MM. Louis Ulbach et Clément Caraguel.

Ainsi la *Revue politique* embrasse tous les sujets. Elle consacre à chacun une place proportionnée à son importance. Elle est, pour ainsi dire, une image vivante, animée et fidèle de tout le mouvement contemporain.

REVUE SCIENTIFIQUE

Mettre la science à la portée de tous les gens éclairés sans l'abaisser ni la fausser, et, pour cela, exposer les grandes découvertes et les grandes théories scientifiques par leurs auteurs mêmes ;

Suivre le mouvement des idées philosophiques dans le monde savant de tous les pays,

Tel est le double but que la *Revue scientifique* poursuit depuis dix ans avec un succès qui l'a placée au premier rang des publications scientifiques d'Europe et d'Amérique.

Pour réaliser ce programme, elle devait s'adresser d'abord aux Facultés françaises et aux Universités étrangères qui comptent dans leur sein presque tous les hommes de science éminents. Mais, depuis deux années déjà, elle a élargi son cadre afin d'y faire entrer de nouvelles matières.

En laissant toujours la première place à l'enseignement supérieur proprement dit, la *Revue scientifique* ne se restreint plus désormais aux leçons et aux conférences. Elle poursuit tous les développements de la science sur le terrain économique, industriel, militaire et politique.

Elle publie les principales leçons faites au Collége de France, au Muséum d'histoire naturelle de Paris, à la Sorbonne, à l'Institution royale de Londres, dans les Facultés de France, les universités d'Allemagne, d'Angleterre, d'Italie, de Suisse, d'Amérique, et les institutions libres de tous les pays.

Elle analyse les travaux des Sociétés savantes d'Europe et d'Amérique, des Académies des sciences de Paris, Vienne, Berlin, Munich, etc., des Sociétés royales de Londres et d'Édimbourg, des Sociétés d'anthropologie, de géographie, de chimie, de botanique, de géologie, d'astronomie, de médecine, etc.

Elle expose les travaux des grands congrès scientifiques, les Associations *française*, *britannique* et *américaine*, le Congrès des naturalistes allemands, la Société helvétique des sciences naturelles, les congrès internationaux d'anthropologie préhistorique, etc.

Enfin, elle publie des articles sur les grandes questions de philosophie naturelle, les rapports de la science avec la politique, l'industrie et l'économie sociale, l'organisation scientifique des divers pays, les sciences économiques et militaires, etc.

Parmi les collaborateurs nous citerons :

Astronomie, *météorologie*. — MM. Faye, Balfour-Stewart, Janssen, Normann Lockyer, Vogel, Laussedat, Thomson, Rayet, Briot, A. Herschel, etc.

Physique. — MM. Helmholtz, Tyndall, Desains, Mascart, Carpenter, Gladstone, Fernet, Bertin.

Chimie. — MM. Wurtz, Berthelot, H. Sainte-Claire Deville, Pasteur, Grimaux, Jungfleisch, Odling, Dumas, Troost, Peligot, Cahours, Friedel, Frankland.

Géologie. — MM. Hébert, Bleicher, Fouqué, Gaudry, Ramsay, Sterry-Hunt, Contejean, Zittel, Wallace, Lory, Lyell, Daubrée.

Zoologie. — MM. Agassiz, Darwin, Haeckel, Milne Edwards, Perrier, P. Bert, Van Beneden, Lacaze-Duthiers, Giard, A. Moreau, E. Blanchard,

Anthropologie. — MM. Broca, de Quatrefages, Darwin, de Mortillet, Virchow, Lubbock, K. Vogt.

Botanique. — MM. Baillon, Cornu, Faivre, Spring, Chatin, Van Tieghem, Duchartre.

Physiologie, anatomie. — MM. Chauveau, Charcot, Moleschott, Onimus, Ritter, Rosenthal, Wundt, Pouchet, Ch. Robin, Vulpian, Virchow, P. Bert, du Bois-Reymond, Helmholtz, Marey, Brücke.

Médecine. — MM. Chauffard, Chauveau, Cornil, Gubler, Le Fort, Verneuil, Broca, Liebreich, Lasègue, G. Sée, Bouley, Giraud-Teulon, Bouchardat, Lépine.

Sciences militaires. — MM. Laussedat, Le Fort, Abel, Jervois, Morin, Noble, Reed, Usquin, X***.

Philosophie scientifique. — MM. Alglave, Bagehot, Carpenter, Hartmann, Herbert Spencer, Lubbock, Tyndall, Gavarret, Ludwig, Ribot.

Prix d'abonnement :

Une seule Revue séparément	Six mois.	Un an.	Les deux Revues ensemble	Six mois.	Un an.
Paris	12f	20f	Paris	20f	36
Départements.	15	25	Départements.	25	42
Étranger....	18	30	Étranger....	30	50

L'abonnement part du 1er juillet, du 1er octobre, du 1er janvier et du 1er avril de chaque année.

Chaque volume de la première série se vend : broché...... 15 fr.
relié........ 20 fr.
Chaque année de la 2e série, formant 2 vol., se vend : broché.. 20 fr.
relié.... 25 fr.

Port des volumes à la charge du destinataire.

Prix de la collection de la première série :

Prix de la collection complète de la *Revue des cours littéraires* ou de la *Revue des cours scientifiques* (1864-1870), 7 vol. in-4. 105 fr.

Prix de la collection complète des deux *Revues* prises en même temps, 14 vol. in-4.................................. 182 fr.

Prix de la collection complète des deux séries :

Revue des cours littéraires et *Revue politique et littéraire*, ou *Revue des cours scientifiques* et *Revue scientifique* (décembre 1863 — janvier 1879), 22 vol. in-4........................... 255 fr.

La *Revue des cours littéraires* et la *Revue politique et littéraire*, avec la *Revue des cours scientifiques* et la *Revue scientifique*, 44 volumes in-4 .... 452 fr.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

11743. — PARIS. — IMPRIMERIE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2



